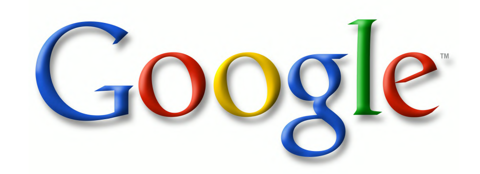



THE UNIVERSITY OF MICHIGAN
LIBRARIES


THE UNIVERSITY OF MICHIGAN
LIBRARIES















Lehrbuch der Cellulosechemie

Für Studierende an technischen Hochschulen
und Universitäten sowie für Cellulose-Fachleute

von

Dr.-Jng. Emil Heuser
a. o. Professor der Cellulosechemie
an der technischen Hochschule zu Darmstadt

Mit 3 Textabbildungen

Berlin
Verlag von Gebrüder Borntraeger
W 35 Schöneberger Ufer 12a
1921

Druck von E. Buchbinder (H. Duske) in Neuruppin

Vorwort

Das vorliegende Buch entstand aus dem Bedürfnis, das seit geraumer Zeit bei den Studierenden der Chemie, des Papieringenieurwesens, der Textilchemie und verwandter Gebiete, sowie bei Fachleuten aller Art nach einem Leitfaden auf dem umfangreichen Gebiet der Cellulosechemie besteht.

Das Erscheinen eines Lehrbuches der Cellulosechemie rechtfertigt sich weiterhin dadurch, daß es ein Lehrbuch im eigentlichen Sinne bisher nicht gab. Die Anlage eines solchen Buches verlangt, unter Beschränkung auf die Hauptrichtlinien, nach welchen die Wissenschaft das Gebiet bis heute erforscht hat, eine kurzgefaßte und zugleich kritische Darstellung der Forschungsergebnisse sowie deren Wertung im Hinblick auf das Konstitutionsproblem der Cellulose.

Dies ist in dem vorliegenden Lehrbuch versucht worden.

Hierbei war es nicht möglich, dem Gebiet der Spekulation ganz auszuweichen. Das mag jedoch weniger bedenklich erscheinen, wenn man berücksichtigt, daß der Verfasser bei solchen Überlegungen daran gedacht hat, hier und da vielleicht eine Anregung zum Weiterforschen zu geben.

Darmstadt, im November 1920

Professor Dr.-Jng. Emil Heuser

Inhaltsverzeichnis

Seite

IV. Kapitel

V. Kapitel

Einleitung

Die Cellulose rechnen wir zufolge ihrer chemischen Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ und ihres sonstigen Verhaltens sowie wegen gewisser Ähnlichkeit mit Stärke zu den Kohlehydraten. Die Konstitutionsformel der Cellulose ist jedoch noch unbekannt. Kennten wir sie, so wäre die Chemie der Cellulose in wenigen Sätzen dargelegt. Was wir kennen, sind nur eine Reihe von Tatsachen und daneben eine gewaltige Fülle von Versuchsergebnissen, die in der Literatur oft ohne Zusammenhang und ohne Ordnung auf uns einstürmen. Wir hätten also zunächst die Aufgabe, diese Tatsachen und Versuchsergebnisse kennen zu lernen. Machen wir uns aber die Mühe, durch diese Fülle hindurchzukommen, so sind wir verwirrt und am Ende nicht viel klüger geworden, kaum zu den Anfängen einer Erkenntnis gelangt.

Wir müssen deshalb versuchen, das umfangreiche Tatsachenmaterial zu ordnen und zwar nach bestimmten Gesichtspunkten. Dies ist zwar schon geschehen, jedoch in einer Form, die nicht zu der Klarheit eng umgrenzter Begriffe führt. Ich meine hier diejenige Einteilung der Cellulosechemie, die sich auf die Aufzählung aller Tatsachen und Versuchsergebnisse in der Art beschränkt, daß z. B. nacheinander die Einwirkung von chemischen Agentien, angefangen beim Wasser, dann von Alkalien, Säuren usw. besprochen wird. Aber auch diejenige Einteilung, welche von Schwalbe[1]) u. a. Forschern, sowie von mir selbst schon früher gewählt wurde[2]), scheint mir im Grunde nicht ersprießlich zu sein, weil sie unfruchtbar bleibt, nämlich die Einteilung nach Derivaten der Cellulose, z. B. Hydratcellulose, Hydrocellulose, Oxycellulose, u. a.; denn diese Bezeichnungen sind zunächst nur Namen, sind Behelfe, und zwar deshalb, weil diese Derivate keine einheitlichen chemischen Indi-

---

[1]) Chemie der Cellulose, Berlin, Gebrüder Borntraeger 1910.

[2]) In Musprats Ergänzungswerk, Braunschweig, Vieweg & Sohn 1915 („Cellulose").

viduen sind, sondern nur Mischungen der verschiedensten Abbauprodukte der Cellulose darstellen.

Es war ein unfruchtbares, ja in gewisser Art gefährliches Unternehmen, an Hand dieser bald so, bald entgegengesetzt reagierenden Mischprodukte ein System der Cellulosechemie zu bilden, wie dies u. a. von Cross und Bevan geschehen ist; denn die daraus gezogenen Schlüsse müssen naturgemäß auch auf schwachen Füßen stehen. Der Irrtum, als handle es sich bei den genannten Derivaten um einheitliche Körper, wie sie die Chemie sonst zu tausenden aufweist, hat dieses System erstarren lassen. — So bleiben die Begriffe Hydratcellulose, Hydrocellulose, Oxycellulose usw. schließlich nicht viel mehr als Worte, und ganz besonders gut paßt auf sie und das System das Goethesche Wort aus dem Faust:

> „Wenn irgendwo Begriffe fehlen,
> So stellt ein Wort zu rechter Zeit sich ein.
> Mit Worten läßt sich trefflich streiten,
> Mit Worten ein System bereiten.
> An einem Wort kann man nicht klauben,
> Von einem Wort läßt sich kein Jota rauben.

Ersprießlicheres für die Erkenntnis des Gebietes verspreche ich mir nur von einer Einteilung, welche die mögliche Konstitution der Cellulose schon von vornherein berücksichtigt, d. h. für alle weiteren Betrachtungen diejenigen Atomgruppen zugrunde legt, welche nach dem bisherigen Stand der Forschung im Cellulosemolekül unzweifelhaft vorhanden sind und welche nun die große Reihe von Tatsachen und Versuchsergebnissen mit dem Vorhandensein solcher Atomgruppen in Einklang zu bringen, also als Reaktionen bestimmter Atomgruppen zu erklären sucht.

So bekommen wir eine Einteilung, der das Langweilige und Verwirrende einer Wiedergabe von endlosen Tatsachen — bis auf einen kleinen Rest des Unvermeidlichen — fehlt und so bekommen wir die Möglichkeit, das Besondere, Kennzeichnende und Wahrscheinliche von dem Beiwerk und vom Unwahrscheinlichen zu unterscheiden.

Diese Einteilung wird nun auch sehr vereinfacht, weil wir es in der Cellulose offenbar überhaupt nur mit einer einzigen kennzeichnenden Atomgruppe zu tun haben, nämlich mit der Hydroxylgruppe, wie sie aus der Konstitution des aliphatischen Alkohols bekannt ist. Fast alle Reaktionen der Cellulose offenbaren immer wieder diese eine Gruppe und lassen die große Wahrscheinlichkeit



zu, daß die Cellulose Alkoholnatur besitzt. Damit wäre auch gleich ausgesprochen, daß die Cellulose ein aliphatischer Körper ist, also offenbar offene Kohlenstoffketten aufweist, wie sie diesen Körpern eigen sind.

Es wäre also der Versuch zu machen, die bekannten Tatsachen über das Verhalten der Cellulose mit ihrer Alkoholnatur in Einklang zu bringen.

Damit ist aber unser Ziel, die Umgrenzung oder Erhebung des Wortes Cellulose zum Begriff, noch nicht erreicht.

Noch eine andere Quelle der Erkenntnis bleibt uns hier, der wir bei der weiteren Erforschung nicht entraten können, und das ist der chemische Abbau der Cellulose. — Diese Methode war von jeher das wichtigste Hilfsmittel für die Erforschung der Konstitution von Naturprodukten. Es sei nur erinnert an die hervorragenden Arbeiten des leider nun verstorbenen Emil Fischer über die Erforschung des Eiweißes. Der schrittweise Abbau führte hier zu der Erkenntnis, daß das Eiweiß aus einfachen Körperresten, den Amidosäuren, zusammengesetzt ist. Welche Fruchtbarkeit aber nun diese durch Abbau gewonnene Erkenntnis, welche Bedeutung sie besitzt, erkennt man, wenn man zu der nächsten Stufe der Erkenntnis schreitet, zum Aufbau des Moleküls: Als Fischer die Amidosäuren wieder miteinander verknüpfte, erhielt er kompliziertere Gebilde, die sogen. Polypeptide, Körper, welche schon große Ähnlichkeit mit dem Eiweiß selbst besitzen.

Dieses Beispiel zeigt, was wir bei Anwendung der genannten Methoden des Abbaus und des Aufbaus für die Erkenntnis der Cellulosenatur erwarten dürfen.

Der Abbau der Cellulose hat naturgemäß schon eine ganze Reihe von wichtigen Tatsachen gebracht: Wir wissen, daß der Abbau der Cellulose mit Säuren, über eine Reihe von Zwischenstufen, endlich zu einem wohldefinierten Produkt, zu Traubenzucker, der Abbau durch Destillation unter vermindertem Druck zu Laevoglukosan führt, denselben Körpern, wie sie als letztes Kennzeichen des Abbaus auch bei der Hydrolyse und der Vakuumdestillation der Stärke übrig bleiben. Damit ist aber für uns auch gleich eine Schwierigkeit bei der Wertung dieser Erkenntnis gegeben. Abgesehen davon, daß wir in keinem Falle die Anzahl der Glukosereste kennen, finden wir, daß zwei in ihrem chemischen Verhalten sonst so verschiedene Körper, wie es Cellulose und Stärke sind, dieselben Abbauprodukte geben. Damit also entweder Stärke oder Cellulose,

„das optisch stark aktive oder das annähernd oder ganz kompensierte Gebilde“, entsteht, muß noch etwas Besonderes in dem einen oder dem anderen Falle hinzukommen; dies aber blieb der Erkenntnis bisher noch verschlossen.

Trotzdem können wir aus dem Befund, daß die Cellulose aus Glukoseresten, d. h. also aus Aldehyd-Alkohol-Resten, vielleicht auch aus Laevoglukosanmolekülen aufgebaut ist, an sich und besonders innerhalb unserer Einteilung der Cellulosechemie eine Reihe von Tatsachen auf diesem Gebiete erklären.

Nehmen wir für unsere Übersicht noch die Veränderungen hinzu, welche die Cellulose durch die trockene Destillation unter gewöhnlichem Druck erleidet, und weiterhin die Umwandlung, die mit ihr durch die Tätigkeit von Bakterien oder Fermenten, z. B. bei der Gärung vor sich gehen, so haben wir im allgemeinen das, was den Cellulosechemiker in erster Linie angeht.

Das Bild, das wir so von der Natur der Cellulose gewinnen, würde aber auch für den Chemiker noch unvollständig bleiben, wenn wir nicht noch die Form berücksichtigten, in der uns die Cellulose, abweichend von den anderen Kohlehydraten und chemischen Individuen, entgegentritt.

Haben wir es sonst mit kristallisierten oder, bei den höheren Kohlehydraten, mit amorphen Körpern zu tun, so wird die Cellulose dagegen auch in reiner Form stets noch durch ihre Faserstruktur besonders gekennzeichnet. Solange dies der Fall ist, werden neben den chemischen Reaktionen, denen wir die Cellulose unterwerfen, auch physikalische Phänomene einfacher und komplizierterer Art auftreten, welche bedingt sind durch die eigentümliche Ausbildung der Cellulosesubstanz als Faser und weiterhin als Zelle, als schlauchartiges Gebilde, bestehend aus einer Membranhülle, welche z. B. oft als bloßes Filter wirkt, oft aber auch als permeabile Membran sich erweist, d. h. durchlässig nur für Kristalloide und undurchlässig für Kolloide ist.

Wenn es auch zunächst so scheint, als ob die physikalischen Vorgänge für die Beurteilung der Cellulose-Substanz durch den Chemiker belanglos seien, so ist dies eben doch nur scheinbar der Fall. Denn wir können uns zum mindesten vorstellen, daß die von uns zu studierenden chemischen Reaktionen durch das bloße Auftreten solcher physikalischen Phänomene in andre Bahnen als die erwarteten, als die wahrscheinlichen gedrängt werden, daß die

Wertung der chemischen Vorgänge somit dadurch getrübt, ja manchmal auch unmöglich gemacht wird.

Daraus folgt, daß wir das physikalische Verhalten der Cellulose wenigstens kennen müssen. So werden wir dem vielfach sehr merkwürdigen Ablauf der chemischen Vorgänge besser gerüstet gegenüberstehen.

Mit der Berücksichtigung der physikalischen Erscheinungen kommen wir nun noch auf eine weitere Eigentümlichkeit der Cellulose und damit auf das Grenzgebiet zwischen Chemie und Physik, auf das der Kolloidchemie:

Die Cellulose verhält sich in vielen Fällen zweifellos als ein typisches Kolloid, wie fast alle anderen hochmolekularen Körper, z. B. Stärke, Eiweiß und dergl. oder die kompliziert zusammengesetzten Farbstoffe. Besonders faßbar wird diese Anschauung, wenn wir uns die Cellulose, ihrer Faserstruktur beraubt, etwa durch lange mechanische Einwirkung in Gegenwart von Wasser, als einen amorphen Körper oder, noch weiter zerkleinert, in Celluloseschleim übergeführt denken. Wir haben dann in diesem Fall eine typische kolloide wässerige Celluloselösung, bei der nun diejenigen Erscheinungen des Grenzgebietes zutage treten werden, die wir an anderen typischen Kolloiden kennen und verwerten gelernt haben. So wird auch die Berücksichtigung dieser Erscheinungen ein Mittel sein, um das Bild von der Natur der Cellulose zu vervollständigen.

Diese Ausführungen mögen als eine Art Programm angesehen werden, in welcher Weise im folgenden das Gebiet der Cellulosechemie behandelt werden soll. Dabei wird uns jedoch der Aufbau der Cellulose aus den Bausteinen des Abbaus noch nicht beschäftigen können, weil in dieser Richtung noch keine Forschungsergebnisse vorliegen. Hier ist also noch dunkles, unerforschtes Land. Doch bedauern wir dies nicht, freuen wir uns vielmehr dessen als eines Zieles, an dessen Erreichung mitzuarbeiten auch die studierende Jugend berufen ist. —

Bevor wir an das Studium der Cellulose selbst herangehen, wollen wir einige botanische und pflanzenphysiologische Erörterungen vorausschicken:

Die Zelle ist das Grundorgan aller Pflanzen. Solche Zellen bieten sich dem Auge dar, wenn wir Schnitte durch jugendliche Pflanzenteile legen und die Bilder mikroskopisch betrachten. Wir sehen dann die verschiedensten Formen: rundliche, vieleckige,

prismatische und schlauchartige Gebilde. Der Inhalt dieser Zellen besteht aus Protoplasma und Zellsaft. Umschlossen ist der Inhalt von einer durchsichtigen farblosen Haut, einer Membran, die aus Cellulose besteht. Tausende solcher Zellen setzen die Organe der Pflanze zusammen, so daß die Zellen als Komplexe auch dem unbewaffneten Auge sichtbar werden.

Aber auch die einzelnen Zellen sind bisweilen mit dem bloßen Auge sichtbar; so z. B. die Zellen der Baumwolle; denn dies sind die Samenhaare, wie man sie aus der Samenkapsel der Baumwollstaude (Gossypium) hervorquellen sieht. Diese Zellen, also Haare, sind etwa 4 cm lang und 0,0042—0,042 mm dick. So sind auch die Zellen des Flachses sichtbar, denn dies sind die Bastfasern mit einer Länge von 2—4 cm und einer Dicke von 0,015—0,017 mm.

Mit zunehmendem Alter wächst die im jungen Alter aus reiner Cellulose bestehende Zelle in der Richtung der Fläche und Dicke und erleidet hierbei Veränderungen in physikalischer und chemischer Hinsicht. Das Dickenwachstum der Zelle hat man sich so vorzustellen, daß vom Protoplasma aus Substanz an die bereits vorhandene dünne Zellhaut angelagert wird (Aposition) und zwar in Form neuer Membranlamellen. So entsteht eine konzentrische, schalenförmige Schichtung der Zellmembran, und die verschieden dicken Lamellen können sowohl in physikalischer Beschaffenheit verschieden sein als auch verschiedene chemische Zusammensetzung aufweisen, derart daß nach einer gewissen Zeit des Wachstums die Lamellen neben Cellulose z. B. Pentosane und Pektin oder auch Lignin aufweisen.

Die Vorgänge, welche sich durch die Schichtung der Membran offenbaren, können wir ganz allgemein auf drei Zustandsänderungen zurückführen:

1. Umwandlung eines Teiles der Membran in elastische, jedoch äußerst feste, nicht quellende Substanz: in Cutin und Suberin: Durch Auflagerung oder Einlagerung von Cutin, eines Körpers von noch unbekannter Zusammensetzung, entsteht die Cuticula, jene sehr beständige Haut, welche z. B. die große Widerstandsfähigkeit der Baumwolle mit verursacht. Den Vorgang nennt man: Cutinisierung oder, wenn es sich um Suberin handelt, Verkorkung.

2. Umwandlung eines Teils der Membran in verholzte Substanz, in Lignin; dadurch wird die Elastizität der Zellen be-

deutend verringert; die Folge ist eine größere Härte und geringere Quellung; dagegen bleibt die leichte Durchdringbarkeit für Wasser bestehen. Den Vorgang nennt man Verholzung.

3. Die Umwandlung eines Teils der Membran in Schleimsubstanz, gekennzeichnet durch große Quellfähigkeit, d. h. durch die Fähigkeit, bedeutende Wassermengen aufzunehmen. Dies führt zu einer Volumvergrößerung und zum Übergang der Zellen in den gallertartigen Zustand: Gummisubstanzen und Pentosane („Hemicellulose") werden gebildet. Den Vorgang nennt man Verschleimung.

Daneben aber findet dann noch eine Einlagerung von unverbrennlichen Bestandteilen in die Zellhaut statt, insbesondere von Kieselsäure und Kalziumkarbonat; häufig findet sich auch Kalziumoxalat.

Diese Vorgänge kennzeichnen insbesondere das Wachstum der Bäume, bei der Baumwolle dagegen fehlt der Vorgang der Verholzung, und die Verschleimung beschränkt sich auf die Bildung von Pektin, an dessen Aufbau ja das Pentosan beteiligt ist.

Diese Hypothesen sagen jedoch noch nichts aus über den chemischen Bildungsprozeß der Cellulose.

Während wir über die Entstehung der Stärke in den Pflanzen, insbesondere in den grünen chlorophyllhaltigen Pflanzenorganen eine befriedigende Theorie, nämlich die von Adolf von Baeyer besitzen, wonach die von den Pflanzen aufgenommene Kohlensäure in Formaldehyd, dieser durch Kondensation in sechsatomige Zuckerarten und diese wiederum unter Abspaltung von Wasser in das Anhydrid von hohem Molekulargewicht, in Stärke übergehen[1]), sind wir über den Chemismus der Cellulosebildung noch völlig im unklaren. Die Aufstellung von Hypothesen wird hier noch schwieriger, da die sicherlich in irgend einer Weise bestehenden Beziehungen zwischen Cellulose und Stärke noch völlig ungeklärt sind. Auch in der älteren Theorie von Pringsheim aus dem Jahre 1854, wonach „sich die Hauptschicht des Protoplasmas in Cellulose umwandelt", finden wir so gut wie nichts über den Chemismus.

Lediglich an die eine Tatsache können wir uns halten, daß auch die Cellulose so wie die Stärke durch Hydrolyse zu Glukose

---

[1]) Vergl. hierzu die neuen Arbeiten bei Czapek, Biochemie der Pflanzen, Bd. I, 2. Aufl. 1913, Gustav Fischer in Jena, sowie insbesondere Willstätter und Stoll, Untersuchungen über die Assimilation der Kohlensäure, Berlin, Julius Springer 1918.

abgebaut wird, daß demnach auch die Cellulose als ein Anhydrid der Glukose aufzufassen ist, gemäß dem Schema:

$$\underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6} - H_2O = \underset{\text{Cellulose}}{C_6H_{10}O_5}$$

Man könnte also höchstens sagen, daß sich die Synthese der Cellulose in den Pflanzen ebenfalls aus Zucker unter Wasserabspaltung vollzieht.

Die Stärkebildung aus Kohlensäure kann durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:

a) $CO_2 + H_2O = H_2CO_3$.

b) H_2CO_3 oder, anders geschrieben, $OH \cdot COOH$ (Oxyameisensäure) geht durch Reduktion über in $H \cdot COOH + O$

$H \cdot COOH$ (Ameisensäure) wird weiter reduziert zu $H \cdot C{\lt}^{O}_{H} + O$,

so daß der Prozeß, zusammengefaßt, durch folgende Gleichung dargestellt wird

1. $H_2CO_3 = H \cdot C{\lt}^{O}_{H} + O_2$

6 Moleküle Formaldehyd treten dann wie folgt zusammen:

2. $$\underset{1}{H_2CO} + \underset{2}{H \cdot C{\lt}^{O}_{H}} + \underset{3}{H \cdot C{\lt}^{O}_{H}} + \underset{4}{H \cdot C{\lt}^{O}_{H}} + \underset{5}{H \cdot C{\lt}^{O}_{H}} + \underset{6}{H \cdot C{\lt}^{O}_{H}} =$$

$$\underset{1}{H_2COH} \cdot \underset{2}{C{\lt}^{OH}_{H}} \cdot \underset{3}{C{\lt}^{OH}_{H}} \cdot \underset{4}{C{\lt}^{OH}_{H}} \cdot \underset{5}{C{\lt}^{OH}_{H}} \cdot \underset{6}{C{\lt}^{O}_{H}} \text{ oder:}$$

$$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot C{\lt}^{O}_{H} : \text{Hexose.}$$

3. Durch Zusammentritt mehrerer Hexosen-Moleküle unter Abspaltung von Wasser (Anhydridbildung) entsteht dann die Stärke.

Wir wissen, daß alle Pflanzen aus Cellulose aufgebaut sind, weshalb wir sie auch als Gerüstsubstanz der Pflanze bezeichnen, während wir von der Stärke als von Reservesubstanz sprechen können.

Es erhebt sich nun schon vorweg die Frage, ob die Cellulose in allen Pflanzen die gleiche chemische Substanz ist. Vom chemischen Standpunkt aus könnte diese Frage müßig erscheinen, denn wie Traubenzucker, Rohrzucker, Maltose usw. sicherlich in allen Pflanzen dieselbe chemische Substanz ist, so sollte auch bezüglich Stärke und Cellulose kein Zweifel bestehen. Wir müssen jedoch

bei dieser Frage etwas verweilen, weil diese Ansicht vielfach bestritten wird.

Von den auch die Technik besonders interessierenden Pflanzen: Baumwolle, Nadel- und Laubholz und Getreidestroh, ist die cellulosereichste die Baumwolle mit 87—91 % Cellulose; an zweiter Stelle steht Nadelholz mit etwa 60 % und an dritter Getreidestroh mit etwa 35 % Cellulose.

Die verschiedene Zusammensetzung dieser Pflanzen könnte uns auch ihre Cellulose zunächst mit verschiedenen Eigenschaften begabt erscheinen lassen. Bei näherem Zusehen finden wir aber, daß die aus verschiedenen Pflanzen abgeschiedene Cellulose den Forschern deshalb als verschieden zusammengesetzt erschien, weil die isolierten Cellulosepräparate jeweils noch mit einigen Rückständen der betreffenden Pflanzen behaftet waren. Sie waren noch verunreinigt, so die Cellulose aus Baumwolle mit Pektin, die aus Holz und Stroh mit Lignin. Aus dem verschiedenen Verhalten dieser unreinen Celluloseprodukte hat man dann auf verschiedene Cellulosetypen geschlossen und die aus der Gruppe Baumwolle, Flachs, Hanf, Ramie und dergl. abgeschiedene Cellulose als Pektocellulose, die aus Holz, Jute, Getreidestroh, Bambus und Esparto abgeschiedene als Lignocellulose bezeichnet (Cross und Bevan). Im ersten Falle glaubt man an eine Beziehung der Cellulose zum Pektin, im zweiten an eine solche zum Lignin. Die Gefahr dieser Klassifizierung liegt auf der Hand. Sie mag negativ ausgedrückt werden:

Man hat unter dem Vorurteil dieser Anschauung nicht genug danach gestrebt, die Cellulose all ihrer Verunreinigungen zu entkleiden, man hat sich mit unreinen Produkten begnügt und aus den durch die Verunreinigungen getrübten Reaktionen Schlüsse auf die Cellulose selbst gezogen. Als typisches Beispiel dieser Art mag hier die Anschauung über die Natur der Cellulose aus Getreidestroh angeführt werden. Die englischen Celluloseforscher Cross und Bevan, denen wir sonst übrigens die Grundlagen einer Cellulosechemie verdanken, sehen in der aus Stroh abgeschiedenen Cellulose einen besonderen Typ, einen besonderen Vertreter der „Oxycellulosen". Als jedoch Heuser und Haug[1]) die Strohcellulose ihrer Verunreinigungen entkleideten, zeigte sich, daß sie sich von der bisher bekannten reinsten Form, von der Baumwollcellulose nicht unterscheidet. Es ist kaum zweifelhaft,

[1]) Heuser u. Haug, Zeitschrift für angew. Chemie 1918, S. 99, 103, 166 u. 172.

daß diese Feststellung auch mit der Cellulose aus Holz und mit der andrer Herkunft gelingt.

Nehmen wir also fortan davon Abstand, in den drei Pflanzen auch drei verschiedene Cellulosetypen zu sehen, lassen wir die Namen Pekto- und Lignocellulose fallen und schließen wir uns der Auffassung an, die wir für noch nicht feststehende Fälle als Arbeitshypothese annehmen wollen, daß es nur einen Typ von Cellulose gibt, nämlich die Cellulose, daß sie also in allen Pflanzen dasselbe chemische Individuum darstellt.

In diesem Zusammenhang wollen wir uns nun auch daran gewöhnen, die Bezeichnung „Cellulose" nur für das chemische Individuum $(C_6H_{10}O_5)_n$ anzuwenden, während wir die aus Stroh, Holz und dergl. abgeschiedenen und noch verunreinigten Produkte als „Zellstoff" bezeichnen wollen. So ist Cellulose ein Begriff der Wissenschaft, Zellstoff dagegen ein Begriff der Technik.

Die reinste Cellulose hat man bisher aus Baumwolle gewonnen. Daher kommt es, daß die meisten wissenschaftlichen Untersuchungen über Cellulose mit dem aus Baumwolle isolierten Produkt angestellt worden sind.

Auch wir machen deshalb die Cellulose aus Baumwolle zum Ausgangspunkt unserer Betrachtungen. Bevor wir nun näher darauf eingehen, ist es zunächst von Wert zu erfahren, wie man die bisher reinste Cellulose aus Baumwolle gewinnt.

Früher hat man Filtrierpapier und Verbandwatte als die reinsten Formen der Cellulose betrachtet. Sie sind es jedoch, wie insbesondere Schwalbe gezeigt hat, nicht, da sie Abbauprodukte der Cellulose enthalten, die durch Einwirkung von Säuren oder Oxydationsmitteln z. B. bei der Bleiche entstanden sind. Eher könnte schon vorsichtig gebleichtes Baumwollgewebe als reinste Cellulose bezeichnet werden.

Größere Sicherheit bietet jedoch das schon alte Verfahren von Tamin, das von Schwalbe verbessert wurde.

Danach unterwirft man rohe Baumwolle der sogen. Bäuche, d. h. einer Kochung mit verdünnter Natronlauge unter peinlichster Absperrung des Luftsauerstoffs, da dieser eine Oxydation der Cellulose bewirken würde, und bleicht sie sodann mit Natriumhypochloridlösung, und zwar wiederum mit äußerster Vorsicht, um die Entstehung von Abbauprodukten der Cellulose zu vermeiden.

Die Einzelheiten der Vorschrift finden sich bei Schwalbe, Chemie der Cellulose 1911, S. 602 und Färberzeitung 1913, S. 436.

Man sollte bei allen weiteren Untersuchungen von einer so gewonnenen Cellulose ausgehen, um die Ergebnisse vergleichen zu können. Die vielen Widersprüche in der Cellulosechemie, denen wir begegnen, sind vielfach darauf zurückzuführen, daß voneinander ganz verschiedene Ausgangsprodukte verwendet wurden. Ganz rein ist auch diese Cellulose nicht, denn sie enthält noch Stickstoff und Asche, jedoch in äußerst geringer Menge, nämlich 0,08 % Stickstoff und 0,04 % Asche. Zu diesem Reinheitsgrad gelangt man übrigens auch nur dann, wenn man die Baumwolle vor und nach der Kochung mit einem Fettlösungsmittel extrahiert.

Aber wir können annehmen, daß von den übrigen Verunreinigungen Pektin, Wachs, Eiweißstoffen und Farbstoffen kaum noch Reste in der abgeschiedenen Cellulose vorhanden sind.

Für die weiteren Betrachtungen denken wir uns nun die Cellulose als chemisches Individuum, ohne ihre Herkunft zu berücksichtigen.

Aus den einleitenden Betrachtungen ist noch gegenwärtig, daß wir bei der Cellulose in den meisten Fällen die Reaktionen der Hydroxylgruppe wiederfinden, weshalb wir von der Hypothese ausgehen wollen, daß die Cellulose als ein aliphatischer Alkohol aufzufassen ist, wenn auch komplizierterer Art.

Es seien deshalb zunächst die Reaktionen ins Gedächtnis zurückgerufen, welche dem einfachen aliphatischen Alkohol eigen sind. Fast alle, wenigstens die wichtigsten Reaktionen der primären aliphatischen Alkohole, beruhen auf dem Vorhandensein von Hydroxylgruppen.

Diese wichtigsten Reaktionen sind folgende:

I. Die **Alkoholatbildung**.
II. Die **Esterbildung**.
III. Die **Ätherbildung**.
IV. Die **Oxydation**, die zum Aldehyd und zur Säure führt.

Suchen wir nun aus der Fülle der Reaktionen, welche wir von der Cellulose kennen, diejenigen heraus, welche als analoge Fälle anzusehen sind, so kommen wir zunächst auch zu eben diesen vier Kapiteln der Cellulosechemie.

I. Kapitel

Die Alkoholatbildung der Cellulose

Wenn man metallisches Natrium auf Alkohol einwirken läßt, so wird ein Wasserstoffatom der OH-Gruppe durch Natrium ersetzt, und es bildet sich C_2H_5ONa, Natriumalkoholat. Dieses ist durch Wasser wieder zersetzbar in Alkohol und Natriumhydroxyd. Hierbei aber tritt ein Gleichgewichtszustand ein:

$$C_2N_5O \cdot Na + HOH \rightleftarrows C_2H_5OH + NaOH.$$

Daraus ergibt sich die Möglichkeit, daß auch die Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Alkohol zur Bildung des Alkoholates führen kann. Diese Vorstellung wollen wir nun zur Hilfe nehmen bei der Besprechung der Bildung eines Alkoholates der Cellulose:

Die Einwirkung von metallischem Natrium führt hier nicht zum Ziel. Offenbar reagiert die hochmolekulare Cellulose zu träge.

Dagegen erhält man durch die *Einwirkung von Natronlauge auf Cellulose* ein Produkt, welches wir zufolge einiger chemischer Reaktionen dieser Verbindung als Alkoholat bezeichnen können. Das *Alkoholat der Cellulose* entsteht offenbar nur unter bestimmten Bedingungen, und diese sind die der sogen. *Mercerisation*, benannt nach dem Entdecker dieses Verfahrens, *Mercer*. Man versteht darunter zunächst die Behandlung von Baumwolle oder Geweben mit starker kalter Natronlauge, wodurch Veränderungen mit der Baumwolle bezw. dem Gewebe vor sich gehen, die für die Technik von Bedeutung sind.

Wenn man kalte starke Natronlauge und zwar bestimmter Konzentration auf Cellulose einwirken läßt, so erkennt man an der merklichen *Wärmeentwicklung*, daß hier eine Reaktion eintritt.

Äußerlich sichtbar wird diese Reaktion dadurch, daß die Cellulose stark *aufquillt*, und zwar wesentlich stärker als mit Wasser.

Wollen wir die Reaktion chemisch deuten, so können wir die Reaktion zwischen Alkohol und Natronlauge zu Hilfe nehmen,

so wie sie sich auf der rechten Seite der obigen Gleichung darstellt. Unsere Reaktion wäre dann:

$$C_6H_9O_4(OH) + NaOH = C_6H_9O_4ONa + H_2O.$$

Ob diese Reaktion in der Tat eintritt, also zu einem „Cellulose-Alkoholat" führt, ist noch nicht sicher bewiesen. Denn es ist noch nicht gelungen, ein solches Alkoholat einwandfrei zu isolieren, offenbar deshalb nicht, weil es sehr unbeständig ist.

Durch Wasser wird es wieder zerlegt in Cellulose und Natronlauge: Wir können durch Waschen mit Wasser alles Natron wieder entfernen. Die Verbindung befindet sich also in einem sehr labilen Zustand.

Diese Eigenschaft bringt unsere Gleichung vorzüglich zum Ausdruck, wenn wir sie von rechts nach links lesen, also einen Gleichgewichtszustand annehmen und schreiben

$$C_6H_9O_4OH + NaOH \rightleftarrows C_6H_9O_4O \cdot Na + H_2O$$

d. h. also: das entstandene Alkoholat wird auch durch das gebildete Wasser schon zum Teil wieder zersetzt in Cellulose und Natronlauge.

Hier sei gleich erwähnt, daß die typische Alkoholatreaktion, also die Einwirkung von metallischem Natrium auf Cellulose experimentell noch nicht versucht worden ist; immerhin wäre die Ausführung dieser Reaktion denkbar. Hierbei müßte dann Wasserstoff entwickelt werden. Erst wenn dieser nachgewiesen ist, wäre die Reaktion als typische Alkoholatbildung zu bezeichnen. Vorerst müssen wir annehmen, daß die Reaktion auf dem nicht so typischen, zweiten Wege zustande kommt.

Eine Stütze für die Auffassung, daß auch die Cellulose ein Alkoholat von der Form R. ONa liefert, finden wir in der Bildung des Cellulosexanthogenats, eines von Cross und Bevan dargestellten Derivates der Cellulose.

Unterwirft man nämlich Cellulose der Mercerisation und behandelt die mercerisierte Cellulose dann mit Schwefelkohlenstoff, so erhält man ein Produkt, das in Wasser löslich ist; diese Lösung heißt „Viskose".

Hier ist also eine grundlegende Veränderung mit der Cellulose vor sich gegangen, denn Cellulose selbst ist einerseits in Wasser so gut wie unlöslich, andererseits übt Schwefelkohlenstoff gar keine Einwirkung auf reine Cellulose aus. Es muß also ein Zwischenprodukt der Cellulose entstanden sein, von der Art, daß es nun mit Schwefelkohlenstoff in der angegebenen Weise reagieren kann.

Daß wir dieses Zwischenprodukt als Alkoholat der Cellulose auffassen können, erhellt aus folgender Überlegung:

Cross und Bevan deuten die Reaktion der Viskosebildung als ein Gegenstück zur Bildung der Xanthogensäure aus Natriumalkoholat und Schwefelkohlenstoff: durch Addition von Schwefelkohlenstoff an Alkoholat entsteht das Natriumsalz der Xanthogensäure nach der Gleichung:

$$C_2H_5ONa + CS_2 = C \begin{cases} SNa \\ =S \\ O \cdot C_2H_5, \end{cases}$$

wenn man alkoholisches Natron oder Kali mit Schwefelkohlenstoff schüttelt.

Die Viskosebildung wäre dann so zu erklären, daß an die Stelle des Äthylalkoholates das Cellulosealkoholat tritt:

$$C_6H_4O_9ONa + CS_2 = C \begin{cases} SNa \\ =S \\ O \cdot (C_6H_9O_4); \end{cases}$$

das ist das Na-Salz der Cellulosexanthogensäure = Natrium-Cellulose-Xanthogenat.

Neben dieser Anschauung über den Chemismus der Mercerisation finden wir jedoch auch eine andere Auffassung. Hiernach soll bei der Einwirkung von starker kalter Natronlauge auf Cellulose eine einfache Additionsverbindung entstehen[1]).

Diese Anschauung wird außer von Mercer selbst u. a. von Gladstone, Vieweg sowie von Cross und Bevan vertreten. Mercer, Thiele, Cross und Bevan geben der Additionsverbindung die Formel: $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot 2\,NaOH$, Gladstone und Vieweg schreiben sie: $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$. Es herrscht also keine Übereinstimmung in dieser Auffassung; somit bleibt es noch zweifelhaft, welches die richtige Schreibweise ist.

Ebenso besteht keine Übereinstimmung hinsichtlich des Verhaltens der Additionsverbindung:

Mit Wasser zusammen gebracht, soll sie Natriumhydroxyd abspalten und Wasser aufnehmen; d. h. ein „Cellulosehydrat" entstehen lassen:

$$(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH + H_2O = (C_6H_{10}O_5)_2 \cdot H_2O + NaOH.$$

Ost und Westhoff sowie Schwalbe haben jedoch nachgewiesen, daß die von Natron befreite, also mit Wasser ausgewaschene Cellulose kein Molekül chemisch gebundenes Wasser

---

[1]) Literatur bei Schwalbe, Chemie der Cellulose, Gebr. Borntraeger, Berlin 1911, S. 40 u. f. S.

also nicht mehr Wasserstoff und Sauerstoff als gewöhnliche Cellulose enthält.

Die Begründung für die Annahme einer Additionsverbindung finden wir u. a. in den Versuchen von Gladstone.

Dieser erhielt durch Auswaschen der alkalihaltigen Cellulose mit absol. Alkohol — und zwar solange, bis darin mit Phenolphthalein kein Natron mehr nachweisbar war — ein Produkt, dem er die Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$ gibt[1]).

Dieses Produkt ist beständig, solange es nicht mit Wasser in Berührung kommt. Denn schon durch Liegen an der Luft wird Natron abgespalten; dies zeigt sich an dem Wiedereintreten der Phenolphthaleinreaktion. — Der absolute Alkohol hat offenbar auch alles Wasser, durch welches das rohe Reaktionsprodukt sonst schon vorher zersetzt worden wäre, entfernt.

Auch in der Hitze ist die mit Alkohol behandelte Gladstonesche „Alkalicellulose" nicht beständig: denn mit heißem Alkohol wird alles Natron aus der Verbindung wieder entfernt.

Was die Formulierung $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot NaOH$ anbelangt, so muß hervorgehoben werden, daß sie nur das Verhältnis von Cellulose zu Natriumhydroxyd angibt; sie bleibt aber naturgemäß solange rein hypothetisch, als das Molekulargewicht der Cellulose noch unbekannt ist; wir wissen also nicht, wieviel einfache $C_6H_{10}O_5$-Gruppen in dem Cellulosemolekül enthalten sind. Die Formulierung $C_6H_{10}O_5$ gibt uns nur die empirische, d. h. die aus den Prozenten, durch Division mit den Atomgewichten errechnete Zusammensetzung an.

Die Aufstellung solcher Formeln, in denen etwas über die Größe des Cellulosemoleküls ausgesagt wird, erscheint deshalb zwecklos, und die Gladstonesche Alkalicellulose können wir ebenso gut auch als Cellulosealkoholat auffassen.

Wie bereits erwähnt, läßt sich das Alkoholat durch Waschen mit Wasser von Natrium befreien; wenn dieser Prozeß auch recht lange dauert und durch Neutralisation mit Säure und Auswaschen des entstandenen Salzes unterstützt werden muß, so gelingt es schließlich doch, völlig natronfreie Cellulose zu erhalten.

Dabei erhebt sich nun die Frage, ob die Cellulose unverändert aus dieser Regeneration hervorgeht.

---

[1]) Man müßte dann annehmen, daß vorher die Verbindung $(C_6H_{10}O_5)_2 (NaOH)_2$ vorlag und daß durch Behandlung mit abs. Alkohol 1 Mol. NaOH abgespalten wird.

Die Eigenschaften der regenerierten Cellulose, die man nun als mercerisierte Cellulose bezeichnet, seien hier zunächst kurz zusammengefaßt:

Die mercerisierte Cellulose enthält kein chemisch gebundenes Wasser; die empirische Zusammensetzung ist $C_6H_{10}O_5$, also wie die für reine Cellulose geblieben. Dies steht übrigens sowohl im Einklang mit der Theorie des Cellulosealkoholats als auch mit der einer Additionsverbindung: Denn aus der Wasserbehandlung des Äthylalkoholats geht der Alkohol unverändert wieder hervor, und andererseits wissen wir, daß Additionsverbindungen durch Wasser meistens in die ursprünglichen Bestandteile wieder zerlegt werden.

Betrachtet man aber die aus dem Cellulosealkoholat hervorgegangene Cellulose, so ist sie ganz zweifellos doch verändert.

Diese Veränderungen müssen wir kennen lernen, um die wichtige Frage zu beantworten, ob der unveränderten chemischen Zusammensetzung auch eine Konstanz des chemischen Verhaltens entspricht, ob also die Veränderungen, welche wir an der mercerisierten Cellulose beobachten, in anderer Weise gedeutet werden müssen.

Zunächst ist bei der mercerisierten Cellulose die Aufnahmefähigkeit von Feuchtigkeit gesteigert worden: ihre Hygroskopizität ist größer geworden, und zwar wächst die Hygroskopizität mit der Stärke der Lauge, die zur Mercerisation verwendet wurde.

Ferner besitzt die mercerisierte Cellulose größeres Aufnahmevermögen für Farbstoffe und endlich ist sie reaktionsfähiger geworden, z. B. leichter zu hydrolysieren.

Diese Eigenschaften zwingen jedoch nicht dazu, bei der mercerisierten Cellulose eine chemische Veränderung anzunehmen.

Vielmehr können wir sie ungezwungen auffassen als Folgeerscheinung der bei der Mercerisation vor sich gehenden Quellung. Diese Quellung bedeutet: Vergrößerung der Oberfläche und somit beginnende Lösung. Nicht verwunderlich also ist es, wenn solche Cellulose aus der Luft mehr Wasser, aus einer Farbstofflösung mehr Farbstoff aufnimmt und wenn sie endlich leichter in Reaktion tritt als die gewöhnliche Cellulose mit nicht so ausgeprägter Oberfläche.

Die Veränderungen an der mercerisierten Cellulose wären somit rein physikalischer Art.

Diese Auffassung wird erläutert, wenn wir die Vorgänge mikroskopisch beobachten, welche z. B. die einzelne Baumwollfaser in Gegenwart von starker kalter Natronlauge zeigt:

Man sieht dann, wie die gedrehte Faser sich aufwindet, wie sie ferner aufquillt und sich auf Kosten ihrer Länge um etwa ein Viertel verkürzt. Die Cuticula, die äußere elastische Haut der Zelle, bleibt zwar erhalten, sie wird aber naturgemäß gedehnt, wird dünner und damit durchlässiger für Lösungen von Chemikalien und dergl.

Diese Quellung der Cellulose bleibt nach Entfernung des Natrons als vergrößerte Oberfläche bestehen.

Eine weitere Stütze für unsere Auffassung, daß die mercerisierte Cellulose nur physikalisch verändert ist, finden wir in der Tatsache, daß dieselben Veränderungen der Cellulose auch mit Hilfe starker anorganischer Säuren, wie z. B. Schwefelsäure, sowie mit konzentrierten Salzlösungen, z. B. mit Chlorzinklösung, erzielt werden können; d. h. also: die von den Säuren und Salzen wieder befreite Cellulose zeigt im allgemeinen dasselbe Verhalten hinsichtlich der Hygroskopizität, der Farbstoffaufnahme und der Reaktionsfähigkeit wie die mit Natronlauge mercerisierte Cellulose.

Auch hier beobachtet man als ersten Vorgang, also als die Ursache der Veränderungen die Quellung.

Führen wir uns endlich vor Augen, daß alle chemischen Reaktionen, welche wir von der reinen Cellulose kennen, auch mit der mercerisierten Cellulose zu denselben Produkten führen, daß z. B. dieselben Ester, dieselben Oxydationsprodukte entstehen, daß der Abbau durch Hydrolyse zu derselben Menge Traubenzucker führt und daß die mercerisierte Cellulose ebensowenig Reduktionsvermögen gegen Fehlinglösung und dergl. besitzt wie die nicht mercerisierte, so dürfte es sehr wahrscheinlich geworden sein, daß die aus der Mercerisation hervorgegangene natronfreie Cellulose nur physikalisch verändert ist.

Man hat der mercerisierten Cellulose den Namen Hydratcellulose gegeben, weil man, wie bereits erwähnt, früher annahm, die mercerisierte Cellulose enthalte 1 Mol. chemisch gebundenes Wasser. Zu den Hydratcellulosen hat man dann noch alle diejenigen Produkte gerechnet, welche, wie die mercerisierte, keine Änderung in der empirischen Zusammensetzung und im chemischen Verhalten aufwiesen und sie als verschiedene Hydratcellulose-Typen aufgefaßt.

Diese Typen sind folgende:

1. Die durch mechanische Zerkleinerung, z. B. durch Mahlen im Holländer in Gegenwart von Wasser entstehende amorphe Cellulose.
2. Der durch sogen. Totmahlen der Cellulose entstehende Celluloseschleim.
3. Die durch starke Säuren mercerisierte Cellulose.
4. Die durch starke Salzlösungen mercerisierte Cellulose.
5. Die durch Abscheidung aus „Lösungen“ und
6. die durch Regeneration aus Estern gewinnbare Cellulose.

Alle diese Produkte kann man deshalb wohl zusammen nennen. Aber wenn sie alle dieselbe empirische Zusammensetzung und keine Änderung der chemischen Eigenschaften aufweisen, dann handelt es sich auch stets um ein- und dasselbe Produkt, nämlich um im allgemeinen chemisch unveränderte Cellulose.

Um dies deutlicher zu machen, könnte man anführen, daß man ja auch den Alkohol nicht jeweils für ein andres Produkt hält, wenn er einmal aus dem Alkoholat, ein andres Mal aber aus dem Ester regeneriert wurde.

Sehen wir also in diesen Produkten nicht mehr verschiedene Cellulosetypen und lassen wir auch den falschen Namen Hydratcellulose fallen. Er hätte höchstens Berechtigung, wenn man damit etwas über die größere Hygroskopizität der Cellulose aussagen wollte. Doch ist der Name auch dann noch unrichtig gebildet.

Schwalbe hält an Stelle von „Hydratcellulose“ die Bezeichnungen: gequollene oder quellbare Cellulose für geeigneter, doch behält er den Namen Hydratcellulose bei, um, wie er sagt, in der Nomenklatur nicht noch größere Verwirrung hervorzurufen. Ich möchte diese Gefahr darin nicht sehen; im Gegenteil, der Name „gequollene Cellulose“ scheint mir treffend und annehmbar zu sein.

Der kürzlich von Heß vorgeschlagene Name „Celluxose“ wird später erörtert werden.

Von den auf physikalische Ursachen zurückzuführenden, bereits erwähnten Eigenschaften der gequollenen Cellulose seien noch das erhöhte Farbstoffaufnahmevermögen und die größere Reaktionsfähigkeit besonders erörtert.

Was die Farbstoffaufnahme durch Cellulose überhaupt anbelangt, so ist der Färbevorgang bis heute noch nicht aufgeklärt, wie aus dem Vorhandensein der verschiedenen Theorien hervorgeht. Es scheint, als ob die Ad-

sorptionstheorie auf kolloidchemischer Grundlage immer mehr Boden gewinnt, derart daß beim Zusammentreffen der kolloiden Farbstofflösung mit der kolloiden Cellulose diejenigen Gesetzmäßigkeiten gelten, welche die kolloidchemische Adsorption in anderen Fällen regeln. Die zahlreichen Ergebnisse färberischer Untersuchungen sind bisher am allerwenigsten mit reiner Cellulose vorgenommen worden. Als Untersuchungsobjekt diente vielmehr in der überwiegenden Mehrheit die mehr oder weniger gereinigte Baumwolle, wie sie für die praktische Färberei in Frage kommt. Hier spielen aber die Verunreinigungen organischer und anorganischer Natur eine bedeutende Rolle; sie beeinflussen das Ergebnis ganz wesentlich, so daß unter Umständen reinchemische Vorgänge überwiegen. Diese sind dann auch irrtümlich zur ausschließlichen Erklärung des Färbevorgangs herangezogen worden. Neben der kolloidchemischen Adsorptionstheorie und der reinchemischen, von denen die letzte wohl ganz aufgegeben worden ist, bestehen noch die mechanische Theorie, die Adhäsionstheorie (Rosenstiehl, Krafft), die osmotische (Weber), die Theorie der starren Lösung (Witt), die jonetische Beiztheorie (Heermann), die elektrochemische Theorie (Pelet-Jolivet) u. a. Wegen der hierin ausgesprochenen Gedanken und der als Beweis angeführten Versuchsergebnisse muß auf die betreffende Literatur verwiesen werden[1]).

Als bekannt kann dagegen vorausgeschickt werden das allgemeine Verhalten der Baumwolle gegen die verschiedenen Farbstoffklassen. Dieses findet sich auch bei der reinen Cellulose wieder, derart daß also basische und saure Farbstoffe zwar ohne weiteres aufgenommen, dagegen nicht fixiert werden. Basische Farbstoffe lassen sich aber auf der Faser fixieren, wenn diese vorher mit Tannin oder anderen Beizen behandelt worden ist. Die substantiven Farbstoffe, welche in Gegenwart von Salzen verwendet werden („Salzfarben"), färben die Faser unmittelbar an d. h. sie werden auf der Faser fixiert. Solche echten Färbungen kann man bekanntlich auch mit Küpenfarbstoffen (Indigo, Indanthren u. dergl.) sowie mit Schwefelfarbstoffen erhalten.

Auch die Farbstoffaufnahme der mercerisierter Cellulose hat man schon frühzeitig studiert, weil diese von besonderer Bedeutung für die technische Anwendung der Mercerisation ist. Auch hier sind die meisten Versuche im Hinblick auf die praktische Färberei vorgenommen worden. Überdies bestehen noch zahlreiche Widersprüche. Ganz allgemein nimmt die mercerisierte Cellulose alle Farbstofftypen besser auf als die nicht mercerisierte.

Von den verschiedenen Farbstoffen aber werden die substantiven und die Küpenfarbstoffe am besten aufgenommen, und zwar in vielen Fällen fast doppelt so gut wie von der nicht

---

[1]) Schwalbe, Neuere Färbetheorien, bei Ferdinand Encke, Stuttgart 1907 und Chemie der Cellulose, bei Gebrüder Borntraeger, Berlin 1911, S. 93—129. — Zacharias: Die Theorie der Färbevorgänge, Verlag für Textilindustrie Berlin 1908. — Pelet-Jolivet: Die Theorie des Färbeprozesses, bei Theodor Steinkopf, Dresden 1910.

mercerisierten Cellulose. Ähnlich, wenn auch nicht in dem Maße ist es mit den Schwefelfarbstoffen.

Zu dem erhöhten Aufnahmevermögen für Farbstoffe kommt noch eine weitere interessante Erscheinung: Führt man der mercerisierten und der nicht mercerisieteu Faser dieselbe Farbstoffmenge zu, so zeigt die mercerisierte Cellulose in den meisten Fällen eine tiefere Färbung. Praktisch folgt daraus, daß man zur Erzielung eines bestimmten Färbungsgrades bei mercerisierten Baumwollgeweben und Stoffen weniger Farbstoff braucht als im anderen Fall.

Zur Erklärung der erhöhten Farbstoffaufnahme als eines physikalischen Phänomens kann man nun noch die kolloidchemische Auffassung zur Hilfe heranziehen: der gequollene Zustand der Cellulose läßt offenbar die kolloide Natur der Cellulose stärker hervortreten, und die Gesetze der kolloidchemischen Vorgänge treten in ihrer Wirkung deutlicher hervor. So z. B. in unserem Falle, wo die beiden Kolloide, Cellulose und Farbstofflösung, zusammentreffen.

Man kann sich vorstellen, daß zwischen beiden eine Adsorption, bezw. eine Ausflockung der kolloiden Farbstofflösung durch die kolloide Cellulose stattfindet.

Die tiefere Färbung des mercerisierten im Vergleich zu der des nicht mercerisierten Gewebes bei gleicher Farbstoffaufnahme ist wohl unschwer auf das verschiedene Lichtbrechungsvermögen der beiden Cellulosearten zurückzuführen, wie dies besonders dann erklärlich wird, wenn wir bedenken, daß die Fasern des mercerisierten Gewebes (in ungefärbtem Zustande schon) einen starken Glanz aufweisen.

Zur Erklärung der erhöhten Farbstoffaufnahme ist auch behauptet worden, daß die sozusagen glasig gewordene mercerisierte Faser den Farbstoff der inneren Schichten mehr durchscheinen läßt als die nicht mercerisierte Faser. Diese Erklärung hat jedoch etwas Gezwungenes an sich.

Die verschiedene Farbstoffaufnahme (z. B. von substantiven Farbstoffen) durch mercerisierte und nicht mercerisierte Cellulose und weiter auch durch verschieden stark mercerisierte Cellulose hat Knecht benutzt, um den Mercerisationsgrad der Cellulose zu bestimmen.

Je stärker die Baumwolle mercerisiert, d. h., je stärker ihre physikalischen Eigenschaften verändert worden sind, desto mehr Farbstoff nimmt sie auf.

Nach der Methode von Knecht[1]) wird der Farbstoff von der zu untersuchenden Faser mit Titanchlorid ($TiCl_3$) entfernt und das nicht verbrauchte Titanchlorid mit Eisenalaun und Rhodankali als Indikator zurücktitriert. Aus der Menge des so bestimmten Farbstoffs schließt man auf den Mercerisationsgrad.

Eine Ausnahme bezüglich der gesteigerten Farbstoffaufnahme machen die basischen Farbstoffe. Sie werden nicht stärker aufgenommen als von der gewöhnlichen Cellulose. Eine Erklärung hierfür erscheint möglich, wenn man bedenkt, daß die basischen Farbstoffe auch der gewöhnlichen Cellulose gegenüber eine Ausnahmestellung einnehmen. Zur Fixierung bedarf es einer Vorbereitung, der sogenannten Beize, und der Grad der Farbstoffaufnahme ist offenbar mehr von der Menge und dem Charakter der Beize abhängig als von der Faser oder deren physikalischer Veränderung. Es scheint, als ob die Unterschiede im physikalischen Verhalten durch die Beize wieder ausgeglichen werden.

Was nun die leichtere Reaktionsfähigkeit der gequollenen Cellulose anbelangt, so zeigt sich diese bei den verschiedensten Einwirkungen auf die Cellulose; deren Schilderung soll jedoch nicht vorweg genommen werden.

Nur eine Reaktion sei hier gleich näher erörtert, weil sie für die Beurteilung des Quellungszustandes der Cellulose von Bedeutung ist. Das ist die einfache Hydrolyse. An Hand dieser Methode können wir nämlich, wie dies Schwalbe gezeigt hat, noch genauer als nach der Methode von Knecht, den Mercerisationsgrad der Cellulose bestimmen.

Hierin hat man dann auch ein Mittel, um überhaupt mercerisierte und nicht mercerisierte Cellulose (gequollene und gewöhnliche) zu unterscheiden, und zwar auf chemischem Wege.

Die gesteigerte Reaktionsfähigkeit bei der Hydrolyse, z. B. mit verdünnter Schwefelsäure wird am deutlichsten veranschaulicht mittels des Zeitfaktors, das will sagen: Innerhalb derselben Zeit wird die mercerisierte Cellulose weiter abgebaut als die gewöhnliche.

Um diesen verschiedenen Grad des Abbaus kenntlich zu machen, benutzen wir die Tatsache, daß die abgebaute Cellulose, bezw. die Abbauprodukte der Cellulose ein deutliches Reduktionsvermögen, z. B. gegen Fehlingsche Lösung, besitzen, wie dies bei den Vorstufen des Traubenzuckers zu erwarten ist.

Ist nun die mercerisierte Cellulose innerhalb derselben Zeit weiter abgebaut worden, als die nicht mercerisierte, so werden

---

[1]) Färberzeitung Lehne, 1905, S. 217 und 1908 S. 276.

wir für die mercerisierte Cellulose einen höheren Reduktionswert, eine höhere „Hydrolysierzahl“, wie sie Schwalbe genannt hat, finden.

Wir können also mercerisierte und nicht mercerisierte (gequollene und gewöhnliche) Cellulose durch die Hydrolysierzahl voneinander unterscheiden.

Aus dem früher Gesagten erinnern wir uns der Tatsache, daß weder die gewöhnliche noch die gequollene Cellulose Reduktionsvermögen gegen Fehlinglösung besitzen. Dies ist jedoch cum grano salis zu verstehen. Denn die Methoden zur Gewinnung von reiner Cellulose sind noch nicht so einwandfrei, als daß nicht hierbei schon ein ganz geringer Abbau stattfindet.

So finden wir selbst bei den reinsten Präparaten, sowohl bei der gewöhnlichen Cellulose als auch bei der gequollenen, stets ganz geringe Reduktionswerte.

Diese Reduktionswerte der Cellulose, sei es daß sie ihren Ursprung in der Gewinnung der Cellulose haben, sei es daß man sie ihr künstlich beibringt, hat Schwalbe die „Kupferzahl“ der Cellulose genannt.

Wollen wir also den nur durch Hydrolyse bewirkten Reduktionswert kennen lernen, so müssen wir uns zunächst über das Reduktionsvermögen der ursprünglichen bezw. der mercerisierten Cellulose selbst unterrichten. Den Wert, den wir hier finden, also die Kupferzahl, haben wir dann von der Hydrolysierzahl abzuziehen, um die richtige Hydrolysierzahl zu erhalten.

Die Differenz aus Hydrolysierzahl und Kupferzahl, also die richtige Hydrolysierzahl nennt man die „Hydrolysierdifferenz“.

Die Tabelle[1]) gibt einige Beispiele.

	Hydrolysier-Zahl	Kupfer-Zahl	Hydrolysier-Differenz
1. Verbandwatte	3,3	1,1	2,2
2. Verbandwatte mit 8proz. Natronlauge mercerisiert	3,2	0,9	2,3
3. Verbandwatte mit 16proz. Natronlauge mercerisiert	5,0	1,3	3,7
4. Verbandwatte mit 24proz. Natronlauge mercerisiert	6,1	1,2	4,9
5. Verbandwatte mit 40proz. Natronlauge mercerisiert	6,6	1,9	4,7

[1]) Nach Schwalbe, Chemie der Cellulose, 1911.

	Hydrolysier-Zahl	Kupfer-Zahl	Hydrolysier-Differenz
6. Glanzstoff-Seide	12,8	1,5	11,3
7. Viskose A	14,0	1,9	11,5
8. Viskose B	14,5	3,0	13,7
9. Viskose C	16,6	2,9	11,3
10. Chardonnet-Seide	17,7	4,1	13,6
11. Hydrocellulose nach Girard . . .	6,6	5,7	0,9
12. Mitscherlichscher Zellstoff, ungebleicht	4,4	2,4	0,9
13. Ritter-Kellnerscher Zellstoff, ungebleicht	3,5	2,8	2,7

Es bedarf keiner weiteren Erörterung, daß die Hydrolisierdifferenz auch den größeren oder kleineren Quellgrad der mercerisierten Cellulose zeigen muß, derart, daß die Hydrolysierzahl mit dem Grade der Quellung d. h. mit dem Mercerisationsgrad wächst.

Inwieweit nun ein verschiedener Mercerisationsgrad zustande kommt, hängt innerhalb gewisser Grenzen von verschiedenen Faktoren ab, insbesondere von der Stärke der zur Mercerisation verwendeten Lauge, ferner von Temperatur und Zeit.

Doch muß man sagen, daß diese Bedingungen innerhalb enger Grenzen liegen, wobei es auch möglich ist, die Bedingungen gegeneinander entsprechend zu verschieben. Wird aber die Behandlung der Cellulose unter Bedingungen vorgenommen, welche außerhalb dieser Grenzen der Mercerisation liegen, so wird das resultierende (natronfreie) Produkt entweder noch der gewöhnlichen Cellulose nahe stehen oder aber schon über die typische Mercerisation hinaus chemisch verändert sein, indem, wie Berl annimmt, eine Verkleinerung des Cellulosemoleküls, eine Doplymerisation eintritt, die schließlich zu einer Auflösung der Zerfallprodukte in Natronlauge führt.

Die Bedingungen der Mercerisation sind nun folgende:

Gewöhnlich verwendet man Lauge zwischen 18 und 25% Natrongehalt (= 25—30° Baumé) bei Temperaturen von 15—20° während etwa 10 Minuten bis 1/2 Stunde.

Über die Temperatur von 20° darf man nicht hinausgehen, da heiße Laugen den Mercerisationseffekt nicht geben.

Offenbar geht dann die Veränderung über die physikalische hinaus.

Dagegen besteht nun eine Abhängigkeit zwischen Temperatur und Konzentration der Lauge derart, daß man wesentlich schwächere

Laugen anwenden kann, wenn man mit der Temperatur heruntergeht:

So wird bei 2—9° mit einer Lauge von nur $12^1/_2$—16 % Natron (18—22° Bé) derselbe Effekt erzielt wie unter den oben mitgeteilten Bedingungen.

Bei — 10° braucht die Lauge sogar nur 6,5 % NaOH (= 10° Bé) zu enthalten, damit dieselbe Wirkung hervorgebracht wird.

Die Lauge kann auch stärker sein als 25 %ig, ohne daß man einen Unterschied in der Wirkung feststellen könnte.

Es sei hervorgehoben, daß die zahlreichen Untersuchungen über die Mercerisation fast nur in Rücksicht auf den technischen Effekt vorgenommen wurden. Wie weit davon die Bedingungen miterfaßt werden, welche die Bildung des Alkoholats betreffen, ist noch nicht einwandfrei festgestellt worden. Man müßte aber, wenn man an der Bildung eines Alkoholats festhält, annehmen, daß sich die Reaktion innerhalb viel engerer Grenzen vollzieht, nämlich so, daß bestimmte molekulare Mengen von Cellulose und Natriumhydroxyd in Reaktion treten, beispielsweise auf n Moleküle $C_6H_{10}O_5$ auch n Moleküle NaOH.

Kehren wir nun zurück zu der aus der Mercerisation hervorgegangenen natronfreien Cellulose, von der wir bereits mit der größten Wahrscheinlichkeit annahmen, daß sie nur hinsichtlich ihres physikalischen Verhaltens verändert worden ist, so bleiben uns noch einige Erscheinungen zu erörtern, die zum Nachweis der mercerisierten Cellulose dienen: Das Verhalten, welches mercerisierte Cellulose gegen Chlorzinkjodlösung und Jodjodkaliumlösung zeigt, steht im Gegensatz zu dem der nicht mercerisierten Faser:

Während nämlich die Violettfärbung, die beide Cellulosearten mit Chlorzinkjodlösung ergeben, sich aus der gewöhnlichen Cellulose sehr bald mit Wasser wieder auswaschen läßt, bleibt sie bei der mercerisierten Cellulose viel länger bestehen.

Ebenso ist dies mit der Blauschwarzfärbung der Jodjodkaliumlösung der Fall.

Die Chlorzinkjodlösung bereitet man nach Hübner wie folgt: 93,3 g Chlorzink löst man in 100 ccm Wasser und fügt ihr kurz vor dem Anfärbeversuch 10—15 Tropfen Jodlösung hinzu (1 g Jod und 2 g Jodkalium in 100 ccm Wasser). Die Jodjodkaliumlösung stellt man sich her durch Auflösen von 20 g Jod in 100 ccm einer gesättigten Jodkaliumlösung. — Auch andere Vorschriften sind in Gebrauch. — Die mit Wasser befeuchteten Proben legt man in die Lösungen ein, entfernt den Überschuß durch Abgießen und wäscht nun beide Proben genau gleiche Zeiten mit Wasser aus, worauf die Unterschiede sehr deutlich hervortreten. — Bei gefärbten Proben muß man den Farbstoff zunächst entfernen; dies kann je nach Art des Farbstoffs durch Behandlung mittels Oxydationsmitteln (z. B.

Permanganat und dergl.) oder mittels Reduktionsmitteln (z. B. Hydrosulfit, Bisulfit, Titanchlorid und dergl.) geschehen.

Auch die stärkere Anfärbung der mercerisierten Cellulose mit den genannten Reagenzien können wir physikalisch deuten, wenn wir wiederum den vergrößerten Quellungszustand, die vergrößerte Oberfläche der mercerisierten Cellulose bedenken; mit anderen Worten: Die Färbungen bleiben beim Auswaschen mit Wasser deshalb länger bestehen, weil von der mercerisierten Faser größere Mengen aufgenommen wurden.

In der Tat hat Hübner festgestellt, daß die mercerisierte Cellulose mehr Jod aufnimmt als die gewöhnliche Cellulose, wie denn auch festgestellt worden ist, daß die mercerisierte Cellulose aus Salzlösungen ganz allgemein mehr Substanz aufnimmt als die gewöhnliche Cellulose.

Endlich kann zum Nachweis der gequollenen Cellulose die Methode von Knecht dienen: Hiernach färbt man die zu untersuchenden Proben mit schwacher Benzopurpurinlösung (etwa 0,2%iger) an und betupft sie mit verd. Salzsäure, wobei die Rotfärbung in Violett übergeht. Fügt man dann zu den so behandelten Proben Titanchloridlösung und erhitzt, so wird die gewöhnliche Cellulose blau, die mercerisierte aber rot.

Fassen wir das Gesagte über die Eigenschaften und den qualitativen und quantitativen Nachweis der mercerisierten Cellulose zusammen, so ergibt ich folgende Übersicht:

1. Eigenschaften (zugleich Unterschied von gewöhnlicher Cellulose); die mercerisierte Cellulose besitzt:
   a) Dieselbe empirische Zusammensetzung wie Cellulose, nämlich $C_6H_{10}O_5$
   b) Kein chemisch gebundenes Wasser,
   c) Kein Reduktionsvermögen, dagegen
   d) Erhöhte Hygroskopizität,
   e) Erhöhtes Aufnahmevermögen für Farbstoffe,
   f) Leichtere Reaktionsfähigkeit, insbesondere zeigt sie leichtere Hydrolyse.
2. Qualitativer Nachweis:
   a) Verhalten der Färbungen mit Chlorzinkjod oder Jodjodkaliumlösung beim Auswaschen mit Wasser.
   b) Verhalten bei der Benzopurpurinausfärbung in Verbindung mit Salzsäure und Titanchlorid.
3. Quantitative Bestimmung des Mercerisationsgrades:
   a) Methode von Schwalbe: Hydrolysierzahl und Hydrolysierdifferenz.

b) Methode von Knecht: Bestimmung der aufgenommenen Farbstoffmenge.

Wir sahen schon, daß die Mercerisation nur unter bestimmten Bedingungen eintritt, daß also das eigenartige Produkt, welches in der mercerisierten Cellulose vorliegt, nicht entsteht, wenn z. B. die Lauge verdünnter ist oder wenn wir höhere Temperaturen anwenden.

Hinsichtlich der Probleme der Technik ist es von Wichtigkeit zu wissen, daß die Cellulose sich allmählich völlig auflöst, wenn sie lange genug mit verdünnten Alkalien erhitzt wird. Als Beispiel mag das Natronzellstoff-Verfahren angeführt werden, wobei Holz mit verd. Natronlauge unter Druck erhitzt wird, um die Inkrusten des Holzes zu lösen und den Zellstoff frei zu legen. Wir müssen also hierbei vorsichtig verfahren, um nicht zuviel Cellulose zu lösen, um also die Ausbeute an Zellstoff nicht zu sehr zu verringern.

Was nun das Verhalten der Cellulose gegen heiße verdünnte Alkalien anbelangt, so ist folgendes zu beachten:

Schon mit 1%iger Natronlauge gehen beim Kochen von Cellulose nicht unbeträchtliche Mengen in Lösung, nach einer Stunde schon 5—6%. Mit der Zeit werden diese Mengen natürlich größer.

Quantitative Versuche hat Tauss[1]) angestellt: Er fand u. a., daß die Löslichkeit der Cellulose auch proportional der Stärke der Lauge zunimmt.

So lösten sich beim Kochen mit 4%iger Lauge nach 3 Std. 12,07%,
und „ „ „ 8% „ „ „ 3 „ 22,0 %.

Obgleich behauptet worden ist, daß die Löslichkeit der Cellulose in heißer Natronlauge eine Konstanz erreicht, so dürfte dies sehr unwahrscheinlich sein. Die Beweise, die hierfür angeführt werden, sind nicht ausreichend. Es ist anzunehmen, daß die Cellulose sich ganz auflöst, wenn man sie mit verdünnter Lauge nur lange genug kocht. Die Untersuchung der in Lösung gegangenen Cellulose hat noch zu keinem Ergebnis geführt. Sicher ist, daß dieser Prozeß die Cellulose nicht unverändert in Lösung gehen läßt; doch wissen wir nicht, in welcher Weise sie verändert wird, denn die Annahme einer Depolymerisation sagt ja auch nichts Bestimmtes über den chemischen Vorgang oder die dabei entstehenden Produkte aus.

---

[1]) Tauss, Dinglers polytechn. Journal **276**, 411 (1890).

Neben dem Zerfall der Cellulose beim Kochen mit Natronlauge kann auch eine Oxydation eintreten, wenn Luft bei dem Prozeß zugegen ist. Solche Oxydation tritt im allgemeinen stets ein, wenn man organische Substanz mit Natronlauge in Gegenwart von Luftsauerstoff erhitzt. Es wird sich also in solchen Fällen das Oxydationsprodukt der Cellulose bilden, welches wir mit dem Namen „Oxycellulose" bezeichnen. Oxycellulose ist ebenfalls löslich in Natronlauge, sogar wesentlich leichter als Cellulose selbst.

Die Annahme einer Konstanz, d. h. daß von der Cellulose nach einer gewissen Zeit der Behandlung mit verd. Natronlauge nichts mehr in Lösung geht, erklärt sich dann vielleicht auf die Weise, daß bestimmte Mengen Oxycellulose entstanden sind. Diese lösen sich leicht in Natronlauge auf, während die Cellulose selbst viel längere Zeit dazu braucht. So bietet der Versuch das scheinbare Ergebnis, als käme die Löslichkeit der Cellulose zu einem Stillstand.

Nun zeigt Oxycellulose deutliches Reduktionsvermögen gegen Fehlinglösung. In der Tat hat man in der alkalischen Celluloselösung auch starkes Reduktionsvermögen nachgewiesen.

Naturgemäß wird die Löslichkeit der Cellulose in Natronlauge erheblich gesteigert, wenn der Druck bei der Kochung erhöht wird.

So sollen beim Kochen von Cellulose mit 4%iger Natronlauge gelöst werden:

bei 5 Atmosphären 15,00 %
„ 10 „ 20,00 %.

Mit der Stärke der Lauge wächst auch hier wiederum die Löslichkeit:

So werden gelöst mit 8%iger Lauge bei 5 Atm. etwa 40 %,
und bei mehrmaligem Kochen sogar . . . . 58 %.
Mit 14,4%iger Lauge bei 5 Atm. . . . . 77 %.

Aus den Lösungen lassen sich Teile wieder ausfällen, deren Natur jedoch ebenfalls unbekannt ist. Sicher ist auch hier wieder nur, daß die Fällungsprodukte (mit Alkohol oder mit Säuren erhalten) keine reine Cellulose mehr darstellen.

Wohldefinierte Abbauprodukte oder Umwandlungsprodukte der Cellulose lassen sich bei der Behandlung mit Natronlauge erst fassen, wenn der polyoseartige Charakter der Cellulose völlig zerstört worden ist, wie dies durch die Einwirkung stärkerer Laugen in der Hitze leicht möglich ist. Naturgemäß sind dann diese Ab-

bauprodukte Stoffe von geringerem Molekulargewicht, die das Wesen oder den Aufbau der Cellulose nicht mehr erkennen lassen.

So trifft dies zu z. B. für die Bildung von Oxalsäure (siehe auch später), von Essigsäure, Ameisensäure u. a., sowie von Gasen, insbesondere Wasserstoff, welche Produkte Hoppe-Seyler erhielt, als er Cellulose (Filtrierpapier) mit Natronlauge im zugeschmolzenen Rohr erhitzte. In sehr geringen Mengen entstanden dabei auch Brenzkatechin und Protokatechusäure Diese Feststellung bedarf jedoch noch der Nachprüfung, da die Bildung dieser aromatischen Körper aus Cellulose nicht ohne weiteres erklärlich erscheint (siehe auch später).

II. Kapitel

Die Esterbildung der Cellulose

Kehren wir zurück zu unserer Einteilung auf Grund der Analogie mit dem Alkohol, so kommen wir zum zweiten Kapitel der Cellulosechemie, zu der Esterbildung der Cellulose.

Auch hier wollen wir uns zunächst die Vorstellungen wieder ins Gedächtnis zurückrufen, die wir von der Esterbildung der aliphatischen Alkohole einfacherer Art bereits besitzen.

Die Esterbildung kommt zustande durch die Einwirkung einer Säure auf einen Alkohol. Die Säuren können sowohl anorganischer als auch organischer Natur sein.

Nehmen wir den ersten Fall, so vollzieht sich die Reaktion nach folgender Gleichung:

$$CH_3 \cdot CH_2OH + HONO_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot ONO_2 + H_2O;$$

es entsteht der Salpetersäureester des Alkohols.

Da die Reaktion unter Abspaltung von Wasser vor sich geht, so setzt man auch ein Mittel hinzu, welches das Wasser bindet, z. B. konz. Schwefelsäure.

Ganz analog verfährt man nun, wenn man einen **Salpetersäureester der Cellulose** herstellen will: Es kommt ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure zur Anwendung, und die Reaktion vollzieht sich dann gemäß der Gleichung:

$$C_6H_9O_4 \cdot OH + HONO_2 = H_2O + C_6H_9O_4 \cdot ONO_2;$$

das ist der Salpetersäureester der Cellulose = Cellulosenitrat. Weiterhin bezeichnen wir diesen Ester als Mononitrat, weil nur eine OH-Gruppe der Cellulose durch den $O \cdot NO_2$-Rest ersetzt ist.

Wir kennen nun aber Nitrate der Cellulose, welche mehrere solcher Reste enthalten. Mit einiger Sicherheit ist nur ein einheitliches Trinitrat festgestellt worden. Nicht so einwandfrei steht das Vorhandensein von Tetra-, Penta- und Hexanitraten einerseits und von Mono- und Dinitraten der Cellulose andererseits fest; vielmehr handelt es sich bei diesen kaum um einheitliche

Produkte. Sehen wir von diesen ab, so schließen wir zunächst, daß die Cellulose selbst mindestens drei Hydroxylgruppen enthält, somit mindestens als ein dreiwertiger Alkohol aufzufassen ist.

Die mehrfache Esterbildung ist ja von den einfacheren, mehrwertigen Alkoholen der aliphatischen Reihe her bekannt. So bildet z. B. das Glyzerin:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

einen dreifachen Ester, das, fälschlich so bezeichnete, Nitroglyzerin, richtiger also das Glyzerintrinitrat:

$$\begin{array}{l} CH_2ONO_2 \\ | \\ CHONO_2 \\ | \\ CH_2ONO_2 \end{array}$$

Auch vom Zucker, z. B. Traubenzucker, der ja zufolge seiner Hydroxylgruppen als ein mehrwertiger Alkohol auzufassen ist, kennen wir solche mehrwertigen Nitrate, z. B. das Pentanitrat der Glukose.

Die Trinitratbildung der Cellulose veranschaulichen wir dann durch die Gleichung:

$$C_6H_7O_2\begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases} + \begin{array}{l} HO \cdot NO_2 \\ HO \cdot NO_2 \\ HO \cdot NO_2 \end{array} = C_6H_7O_2 \cdot (ONO_2)_3 + 3\,H_2O.$$

Nehmen wir auch die Bildung eines Pentanitrates an, so können wir schreiben:

$$C_6H_5(OH)_5 + 5\,HONO_2 = C_6H_5(ONO_2)_5 + 5\,H_2O.$$

Es ist nun jedoch nicht möglich, die Veresterung der Cellulose mit Salpetersäure, die man — wiederum in unrichtiger Weise — als Nitrierung bezeichnet, so zu leiten, daß schon ohne weiteres einheitliche Nitrate entstehen. Vielmehr erhalten wir bei der Nitrierung stets verschiedene Nitrate nebeneinander, derart, daß sich, wenn man z. B. das Trinitrat herstellen will, daneben auch Mono- und Dinitrat bilden.

Die Ursache hierfür ist zweierlei:

Einmal können wir auf Grund der Untersuchungen von Ost schließen, daß die zahlreichen OH-Gruppen, welche wir in dem großen Cellulosemolekül annehmen müssen, schrittweise verestert werden, so daß eine große Anzahl von Estern mit allmählich ansteigendem Gehalt von Nitratresten neben einander entsteht.

Ferner wirkt die Schwefelsäure (und auch die Salpetersäure) gleichzeitig verseifend auf das gebildete Cellulosenitrat ein, d. h.

es wird Salpetersäure wieder abgespalten, und man erhält Ester von niedrigerer Nitratstufe.

Bricht man also die Nitrierung nach bestimmter Zeit ab, so wird man niemals das gewünschte einheitliche Nitrat allein haben, sondern stets ein Gemisch von verschiedenen Nitraten, wenn auch durch Einhalten bestimmter Bedingungen das gewünschte Nitrat doch immer in der Hauptsache entsteht, die Ausbeute an dem Nitrat, das man erzielen will, also am größten ist.

Will man die Cellulosenitrate nach technischen Gesichtspunkten einteilen, so unterscheidet man zwischen: Collodiumwolle und Schießbaumwolle. Äußerlich unterscheiden sich diese Nitrate nicht von der gewöhnlichen Cellulose: Die weiße Färbung gewöhnlicher Cellulose ist kaum verändert; auch ist — und das ist von besonderer Bedeutung — die faserige Beschaffenheit der gewöhnlichen Baumwollcellulose erhalten geblieben.

Collodiumwolle oder Celloxylin ist ein Gemisch der Nitrate (Mononitrat, Dinitrat und Trinitrat), mit einem Stickstoffgehalt von 11,3—12,5 %.

Schießbaumwolle oder Pyroxylin ist ein Gemisch von Trinitrat mit Tetranitrat und höheren Nitraten, mit einem Stickstoffgehalt von über 12,5 %. Doch steht diese Einteilung durchaus nicht fest. Beide Arten kann man im allgemeinen unterscheiden durch ihre Löslichkeit in Ätheralkohol[1]). Löslich ist die Collodiumwolle: die Lösung nennt man Collodium.

Mit Kampfer entsteht daraus ein plastisches Gemisch: das Zellhorn oder Celluloid. Collodiumwolle dient auch als Ausgangsprodukt für die Gewinnung von Kunstseide, die sogenannte Nitroseide oder, nach ihrem Erfinder Chardonnet, Chardonnetseide. Sie entsteht, wenn man das Collodium unter Druck aus feinen Düsen an die Luft austreten läßt: das Lösungsmittel verdunstet, und die Nitrocellulose erstarrt in Form eines feinen Fadens.

Unlöslich in Äther-Alkohol ist die Schießbaumwolle. Beide Formen der Cellulosenitrate verbrennen, an der Flamme entzündet, blitzartig schnell und ohne Explosion; diese tritt bei Schießbaumwolle dagegen ein, wenn sie durch Schlag oder mit Hilfe von Knallquecksilber entzündet wird. Hierbei bilden sich außer Wasserdampf nur Gase als Verbrennungsprodukte: Stickstoff, Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure.

Mit Eisessig und Aceton geht die Schießbaumwolle in eine gelatinöse Masse über. Trocknet und körnt man diese Masse, so erhält man das rauchlose Pulver; dieses ist weniger explosiv.

---

[1]) Ein Gemisch gleicher Volumina von Äther und Alkohol.

Für das Verständnis der Vorgänge bei der Nitrierung ist es notwendig, daß wir das Verhalten der Cellulose zur Salpetersäure und zu dem Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure im allgemeinen kennen lernen. Wir haben bei der Salpetersäure vier verschiedene Wirkungen zu berücksichtigen: Sie wirkt auf die Cellulose nitrierend, hydrolysierend und oxydierend und auf die gebildeten Nitrate verseifend.

Die Produkte dieser Einwirkungen werden also sein: Ester und Abbauprodukte der Cellulose wie z. B. Hydrocellulose, Oxydationsprodukte wie z. B. Oxycellulose und veresterte Abbauprodukte.

Da diese Reaktionen nebeneinander verlaufen können, so erhellt daraus, weshalb man kaum einheitliche Nitrate der Cellulose erhalten kann.

Dazu kommt nun noch die hydrolysierende und verseifende Wirkung der Schwefelsäure.

Man muß deshalb nach Mitteln suchen, welche die Nebenreaktionen verhindern oder doch möglichst einschränken. Als einziges Mittel steht uns hier aber eigentlich nur die Gestaltung der Temperatur bei der Einwirkung der Nitriersäure zur Verfügung. **Man kann sagen, daß die Esterbildung nur dann ohne tiefergehende Veränderung der Cellulose vor sich geht, wenn die Nitrierung bei niederer Temperatur stattfindet, also um 0°.** Mit steigender Temperatur wächst die Geschwindigkeit der Nitrierung bedeutend und ebenso die der Zersetzung der Cellulose und der schon gebildeten Nitrate.

In technischer Hinsicht sind das Ergebnis dann schlechte Ausbeute und kurzfaseriges Produkt. — Bei den technischen Prozessen wird jedoch die Temperatur von 0° nur selten eingehalten, weil unter diesen Umständen die Nitrierung sehr lange Zeit braucht. Hier wählt man deshalb Temperaturen von 15—25° C, sogar auch höhere, bis 40° und mehr (wenn man niedrige Nitrierungsstufen zu erhalten wünscht).

Bei diesen Temperaturen treten die Nebenreaktionen jedoch in bedeutendem Maße ein, und die resultierenden Produkte sind nichts weniger als reine Nitrate von bestimmter Zusammensetzung. Aber in der Technik kommt es ja nicht so sehr darauf an, im wissenschaftlichen Sinn einheitliche Produkte zu erhalten; erforderlich ist nur, daß sie diejenigen Eigenschaften besitzen, die für den bestimmten Verwendungszweck erwünscht sind.

Das Hervortreten der Nebenreaktionen begünstigt auch die Löslichkeit der Cellulosenitrate in indifferenten Lösungsmitteln. So wird also mit zunehmender Nitrierungs-Temperatur die Löslichkeit in Äther-Alkohol gesteigert und Hand in Hand damit auch die Viskosität dieser Lösungen vergrößert, d. h. sie verlieren

allmählich den gelatinösen Charakter und werden dünnflüssiger. Dies ist insofern von Bedeutung, als es in der Technik auf die Einhaltung ganz bestimmter Viskositäten ankommt, z. B. wenn solche Lösungen auf künstliche Fäden verarbeitet werden sollen.

Außer der Temperatur sind noch eine Reihe anderer Faktoren von besonderem Einfluß bei der Nitrierung der Cellulose:

In weitgehendstem Maße regelt die Konzentration der Salpetersäure, d. h. genauer der Wassergehalt der zur Nitrierung verwendeten Mischsäure das Ergebnis der Veresterung. Ein bestimmter Wassergehalt ist notwendig, um die Reaktion zu mildern; steigt dieser jedoch über jene Grenze, so verläuft die Reaktion unvollständig. Man kann deshalb sagen: Je höher der Wassergehalt der Mischsäure, desto niedriger wird auch der Stickstoffgehalt des Nitrates, d. h. eine desto niedrigere Nitratstufe wird erhalten. Da diese niedrigen Stufen leichter löslich sind als die höheren, so steigt mit zunehmendem Wassergehalt der Mischsäure auch die Löslichkeit der Nitrate, z. B. in Ätheralkohol.

Für diese Verhältnisse liegt die Grenze bei einem Wassergehalt der Mischsäure von etwa 20%.

Steigt der Wassergehalt über 20%, so wird die Nitrierung unvollständig; es verbleibt unveränderte Cellulose und demgemäß geht die Löslichkeit der Nitrate wieder zurück.

Gewöhnlich hält man den Wassergehalt der Mischsäure auf etwa 15%.

Von Wichtigkeit ist auch die anzuwendende Menge Schwefelsäure, also das Verhältnis von Salpetersäure zu Schwefelsäure in der Mischsäure.

Denn die Gegenwart der Schwefelsäure beschleunigt die Reaktion zwischen Cellulose und Salpetersäure im allgemeinen; jedoch nur solange, als das Verhältnis von 1 Teil Salpetersäure und 3 Teilen Schwefelsäure nicht wesentlich überschritten wird.

Man ersieht dies daraus, daß bei Verwendung von Salpetersäure allein mehrere Tage erforderlich sind, um den Prozeß zu Ende zu führen, während bei der Mitverwendung von Schwefelsäure, und zwar nach dem oben angegebenen Verhältnis, schon eine Stunde zur Durchführung der Reaktion genügt.

Bis zur vierfachen Menge Sehwefelsäure treffen die Verhältnisse hinsichtlich der Reaktionsbeschleunigung noch zu. Darüber hinaus aber wirkt eine Vermehrung der Schwefelsäuremenge verlangsamend auf den Reaktionsverlauf. Die Salpetersäure wird

also allmählich zu verdünnt, und es entstehen stickstoffärmere Nitrate, z. T. auch infolge der verseifenden Wirkung, welche die Schwefelsäure auf zuvor etwa gebildete höhere Nitrate ausübt.

Man hält sich deshalb im allgemeinen an das Verhältnis: ein Teil Salpetersäure und drei bis vier Teile Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure spielt also bei der Nitrierung eine mehrfache Rolle. Abgesehen davon, daß sie, solange der Wassergehalt der Mischsäure dies zuläßt, das bei der Veresterung aus dem Komponenten freiwerdende Wasser zu binden vermag, wirkt sie verseifend auf die einmal gebildeten Nitrate, wirkt also der Veresterungsreaktion entgegen, solange bis ein Gleichgewichtszustand eingetreten ist. Da die Schwefelsäure selbst ebenfalls Ester mit Cellulose bilden kann, so entstehen bei der Nitrierung zweifellos auch Schwefelsäureester und gemischte Schwefelsäure-Salpetersäureester der Cellulose. Doch scheinen diese Nebenreaktionen gegen die reine Nitratbildung in den Hintergrund zu treten. Endlich wirkt die Schwefelsäure auch hydrolysierend auf die Cellulose ein, besonders bei höheren Nitrierungstemperaturen.

Aus diesen Darlegungen ersehen wir, welche große Reihe von Umständen bei dem Veresterungsvorgang zu berücksichtigen ist und wie schwer es ist, einheitliche Produkte, auch bei genauer Einhaltung der Bedingungen zu erzielen, welche die Theorie vorschreibt.

Ob wir nun ein Nitrat als Mononitrat, Dinitrat, Trinitrat, Tetranitrat oder als Penta-, Hexa- usw. Nitrate zu bezeichnen haben, ersehen wir aus dem Stickstoffgehalt der Nitrate. Aus diesem errechnet man weiter die Anzahl Nitratreste, die in das Molekül eingetreten ist, mithin die Anzahl Hydroxylgruppen, welche verestert worden sind.

So entspricht einem Stickstoffgehalt von 6,77 % das Mononitrat,
„ „ „ 11,13 % „ Dinitrat
und „ „ „ 14,17 % „ Trinitrat.

Von allen Nitraten ist nur das Trinitrat als einigermaßen einheitliches Produkt anzusehen.

Zur Gewinnung von Cellulosenitraten verfährt man folgendermaßen:

Die Cellulose[1]), vorbereitet durch Auskochen mit verdünnter Natronlauge unter Luftabschluß, wird allmählich in das Nitrierbad

[1]) In der Technik meist in Form von Baumwoll-Linters oder Baumwollpapier.

eingetragen, untergetaucht und bei der erforderlichen Temperatur $^1/_2$—2 Stunden sich selbst überlassen. Darauf trennt man die nitrierte Cellulose von der Säure, wäscht sie mit kaltem Wasser und kocht sie dann einige Stunden aus, um die wasserlöslichen Produkte zu entfernen. Als solche kommen in Frage: Hydrocellulose, Oxycellulose, Glukose, nitrierte Glukose u. a. m.

Es ist bemerkenswert, daß durch diese Behandlung die Nitratgruppen aus dem Cellulosenitrat nicht abgespalten werden. Ebenso bleibt die faserige Beschaffenheit des Ausgangsproduktes erhalten, und endlich hat auch die Festigkeit des Nitrates nicht sonderlich gelitten. Daraus geht hervor, daß die Nitrierung die Cellulose sozusagen nur äußerlich angreift und daß das Molekül selbst, das eigentliche Gerüst, nicht zerfällt. Mit anderen Worten: In den Nitraten ist der polyoseartige Charakter der Cellulose erhalten geblieben. Dies gilt ganz allgemein für alle die Umsetzungen der Cellulose, welche auf einem Austausch ihrer Hydroxylgruppen beruhen.

Zum Trocknen darf man die Temperatur nicht über 40° steigern. Will man das Trocknen bei erhöhter Temperatur ganz vermeiden, so verdrängt man das Wasser aus dem Nitrat mittels Alkohol, diesen dann mittels Äther und trocknet das Produkt schließlich an der Luft.

Für die Zusammensetzung der Nitriersäure seien hier nur einige Beispiele gegeben:
Zur Herstellung von Kollodiumwolle verwendet man z. B. eine Nitriersäure bestehend aus:

$$\left.\begin{array}{l} 16\%\ HNO_3 = 1\ \text{Teil} \\ 65\%\ H_2SO_4 = 4\ \text{Teilen} \\ \text{und } 19\%\ \text{Wasser} \end{array}\right\}\ \text{bei } 30^\circ$$

Für die Herstellung von Schießbaumwolle kann eine Nitriersäure verwendet werden, bestehend aus:

$$\left.\begin{array}{l} 1\ \text{Teil Salpetersäure} \\ 3\text{—}3{,}5\ \text{Teilen Schwefelsäure} \\ \text{und } 15\%\ \text{Wasser} \end{array}\right\}\ \text{bei } 15\text{—}25^\circ$$

Die Nitrate sind nur unter gewissen Bedingungen haltbar; sie müssen vor Feuchtigkeit, vor Sonnenschein und sonstiger Temperaturerhöhung geschützt werden. Die Technik, die ja ein großes Interesse an der Haltbarkeit der Nitrate hat, kennt eine Reihe sogenannter Stabilisierungsverfahren[1]). Die Zersetzung wird auch durch den Gehalt der Nitrate an Verunreinigungen, d. h. im engeren Sinne nitrierten Nichtcellulosestoffen beschleunigt, weshalb in der Technik der Baumwollcellulose als Ausgangsprodukt immer noch der Vorzug gegeben wird.

[1]) Vergl. u. a. Escales, Die Schießbaumwolle.

Im Kriege 1914—1918 waren wir allerdings darauf angewiesen, für militärische Zwecke Nitrocellulose aus Holzzellstoff herzustellen, und es gelang auch, durchaus brauchbare Produkte zu erhalten[1]).

Beim Erhitzen zersetzt sich das Cellulosenitrat, in der Hauptsache unter Abspaltung von Stickoxyden, Kohlenoxyd und Wasser. Reichhaltiger ist die Zahl der Zersetzungsprozesse, wenn die Entzündungstemperatur der explosionsfähigen Nitrate (180°) überschritten oder wenn das Nitrat zur Explosion gebracht wird. In diesen Fällen treten auch Kohlendioxyd, Wasserstoff und Stickstoff auf.

Wenn wir die Verbindungen der Cellulose mit Salpetersäure als Ester auffassen, so müssen diese Verbindungen auch diejenigen Reaktionen geben, welche die normalen Ester der aliphatischen Reihe zeigen: insbesondere die Reaktion der Verseifung. Man versteht darunter bekanntlich die Regeneration der Komponenten, aus denen der Ester besteht: also die Wiedergewinnung von Alkohol und Säure.

Als Verseifungsmittel kommen nicht nur Alkalien, sondern auch Säuren in Frage; sie sind ja nur Hilfsmittel der Verseifung; denn die eigentliche Reaktion besteht in einer Wasseraufnahme, gemäß der Gleichung:

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot COO \cdot CH_3 + HOH = CH_3 \cdot CH_2OH + CH_3COOH$$
$$\text{Alkohol} + \text{Säure.}$$

So müßte also auch die Regeneration von Cellulose und Salpetersäure aus dem Nitrat der Cellulose möglich sein, gemäß dem Schema:

$$C_6H_7O_2(ONO_2)_3 + 3\,H_2O = C_6H_{10}O_5 + 3\,HNO_3.$$

Die Verseifung der Nitrate ist nun jedoch nicht so leicht durchzuführen wie die der einfachen Alkoholester.

Mit Natronlauge, sei es, daß man das Nitrat in kalter Lauge längere Zeit stehen läßt oder daß man es mit der Lauge erhitzt, findet keine glatte Verseifung statt: der Stickstoff des Nitrates wird unvollständig abgespalten; die zunächst gebildete Salpetersäure wird z. T. reduziert zu salpetriger Säure und Ammoniak.

Der Celluloserest aber erscheint weitgehend abgebaut, da er vollständig in Lösung geht und mit Säuren nicht mehr fällbar ist. Unter den Reaktionsprodukten finden sich u. a. organische Oxysäuren, insbesondere Oxybrenztraubensäure[2]), also Oxydations-

---

[1]) Vergl. u. a. Schwalbe und Schrimpf, Zeitschr. f. angew. Chemie 1915, S. 663 und die Schrift von Schrimpf, „Nitrocellulose aus Holzzellstoff".

[2]) Will, Ber. **24**, 400 (1891).

produkte. Die geringe Kohlenstoffanzahl dieser Produkte im Vergleich zum großen Cellulosemolekül läßt jedoch darauf schließen, daß eine so weitgehende Oxydation des Celluloserestes nicht erst durch die Behandlung mit Natronlauge zustande gekommen ist. Es ist vielmehr nicht zweifelhaft, daß die Cellulose schon während der Nitrierung bis zu einem gewissen Grade abgebaut wird; denn reine Cellulose ergibt bei solcher Behandlung mit Natronlauge nicht jene Oxydationsprodukte.

Eine glatte Verseifung der Cellulosenitrate erzielt man dagegen mit starker Schwefelsäure. Hierbei wird aller Stickstoff als Salpetersäure wiedergewonnen.

Dieses Verfahren dient zu einer der gebräuchlichsten Bestimmungen des Stickstoffgehaltes der Nitrate. Zu diesem Zweck führt man die Salpetersäure durch Reduktion mit Quecksilber in Stickoxyd (NO) über und bestimmt dessen Menge volumetrisch im Lungeschen Nitrometer (Methode von Lunge und Lubarsch).

Sehr lebhaft ist, wie schon aus der obigen Andeutung zu ersehen sein mag, die Frage nach der Einheitlichkeit der Nitrate umstritten worden, ob also die Nitrate als solche der reinen Cellulose oder ihrer Abbauprodukte anzusehen sind. Bei dem eigenartigen, ohne scharfe Grenzen verlaufenden Abbau der Cellulose und bei der Unwahrscheinlichkeit, daß diese Abbauprodukte einheitliche Körper sind, scheint diese Frage kaum befriedigend beantwortet werden zu können; dies wäre leichter, wenn polyoseartige Abbauprodukte der Cellulose von einheitlicher Natur existierten.

Die Beschaffenheit, in der die Cellulose aus der Verseifung der Nitrate hervorgeht, gestattet uns natürlich dann keinen Schluß auf die Natur des Celluloserestes im Nitrat selbst, wenn die Verseifung den Celluloserest angreift.

Daß dies aber bei der Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure (auch in der Kälte) der Fall ist, unterliegt keinem Zweifel. Entstehen doch hierbei, wie später gezeigt wird, aus reiner Cellulose dextrinartige Verbindungen (in Form von Schwefelsäureestern): Schon nach ganz kurzer Einwirkungszeit der Säure wird Fehlingsche Lösung deutlich reduziert.

Ein weitgehender Abbau der Cellulose kann allerdings vermieden werden, wenn man unmittelbar nach dem Lösen des Cellulosenitrates die Lösung in viel kaltes Wasser gießt. Die so einzuhaltende kurze Zeit der Einwirkung reicht aber nicht aus, um allen Stickstoff des Nitrates als Salpetersäure abzuspalten. So kann aus dem Reduktionsvermögen, welches die regenerierte

Cellulose zeigt, nicht ohne weiteres geschlossen werden, daß die Cellulose bei der Nitrierung abgebaut wird. Dieser Schluß liegt natürlich schon a priori sehr nahe, wenn man die hydrolysierende und oxydierende Wirkung der Nitriersäure bedenkt.

Was von dem mit konzentrierter Schwefelsäure durchgeführten Verseifungsverfahren gilt, trifft auch für die meisten übrigen Stickstoffbestimmungsmethoden im Cellulosenitrat zu: So bei der Abspaltung von Stickoxyd (NO) mittels Eisenchlorür und Salzsäure (Schulze-Tiemann) und bei der Überführung des Stickstoffs aus dem Cellulosenitrat in Salpetersäure mittels 30%iger Wasserstoffsuperoxydlösung (Busch).

Starke Schwefelammonlösung, welche Piest[2]) zu sehr lehrreichen Versuchen verwendete, spaltet bei gewöhnlicher Temperatur in vier Tagen allen Stickstoff aus dem Nitrate ab; dieses Mittel dürfte schon als weniger energisch anzusehen sein als die oben genannten, weshalb hier aus dem hohen Reduktionsvermögen des von Stickstoff befreiten Celluloserestes schon eher ein Abbau der Cellulose während der Nitrierung wahrscheinlich gemacht wird.

Die geringste Einwirkung auf den Celluloserest des Nitrates aber dürften die für die Denitrierung von Nitroseide dienenden Reduktionsmittel, die Sulfhydrate, z. B. Kaliumsulfhydrat, KSH, haben, wie man aus der Einwirkung dieser auf reine Cellulose schließen kann. Hierbei geht aller Stickstoff in Salpetersäure bezw. Nitrat über; die zurückbleibende Cellulose aber zeigt, abgesehen davon, daß sie noch dieselbe empirische Zusammensetzung wie die Cellulose besitzt, noch faserige Beschaffenheit wie das Nitrat, und auch keine besondere Festigkeitsabnahme, gewiß Zeichen, daß die Sulfhydrate den Celluloserest im Nitrat kaum angegriffen haben.

Die auf solche Weise aus dem Nitrat regenerierte Cellulose zeigt nun ebenfalls ein größeres Reduktionsvermögen als die Ausgangscellulose, und so dürfen wir schließen, daß während der Nitrierung ein Abbau der Cellulose stattgefunden hat. Wie weit dieser vor sich geht, wird ganz von den Bedingungen der Nitrierung, insbesondere von der Temperatur abhängen. Schon daraus, im Zusammenhang mit der Eigenart des Abbaus der Cellulose, als einer fortschreitenden Umwandlung ohne scharfe Grenzen, ferner aus der noch vorhandenen faserigen Struktur und Festigkeit des Nitrates ersieht man, daß jener Abbau nicht zu einer völligen

---

[1]) Piest, Die Zellulose, Ferd. Enke, Stuttgart 1910.

Umwandlung der Cellulose während der Nitrierung geführt haben kann. Eine solche müßte auch mit einer grundlegenden Änderung ihrer Struktur verbunden sein.

So ist es wohl gerechtfertigt, wenn wir das Cellulosenitrat auffassen als ein Gemisch von Nitraten der reinen Cellulose mit Oxycellulose, wenn anders wir diese letzte Verbindung überhaupt als ein einheitliches Cellulosederivat ansehen können. Erscheint dies bei diesem Produkt schon fraglich, so besteht, wie später gezeigt wird, kein Zweifel hierüber bei der sogen. Hydrocellulose, weshalb es nicht angängig erscheint, von einem „Nitrat der Hydrocellulose“ zu sprechen.

Von manchen älteren Forschern sind die Verbindungen der Cellulose mit Salpetersäure als Adsorptionsverbindungen aufgefaßt worden. Hiergegen sprechen jedoch eine Reihe von Tatsachen, vor allem die Beständigkeit der Nitrate z. B. beim Kochen mit Wasser. Denn Adsorptionsverbindungen zerfallen hierbei gewöhnlich leicht wieder in ihre Komponenten. Bei der Ähnlichkeit der Cellulose als eines mehrwertigen Alkohols mit Glukose, einem Produkt, welches Nitrate zweifellos in Form von chemischen Verbindungen liefert und aus dem übrigen Verhalten der Cellulose-Salpetersäureverbindungen erscheint es durchaus gerechtfertigt, diese als echte Nitrate, als Salpetersäureester der Cellulose, aufzufassen.

Um die Untersuchung der Cellulosenitrate im wissenschaftlichen Sinne haben sich von den neueren Forschern u. a. insbesondere Lunge, Häußermann, Will, Schwalbe, Berl, Piest und Rassow verdient gemacht[1]).

Als Entdecker der Cellulosenitrate gelten Braconnot (1832) und Schönbein, welcher unabhängig von Braconnot im Jahre 1846 auch die ersten technischen Ergebnisse erzielte.

Die Ester der Cellulose mit Schwefelsäure

Wie mit Salpetersäure bildet der aliphatische Alkohol bekanntlich auch mit Schwefelsäure einen Ester, die Äthylschwefelsäure (Äthylsulfat):

$$CH_3 \cdot CH_2 \cdot OH + \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} \!\!>\! SO_2 = CH_3 \cdot CH_2 \begin{matrix} /O \\ OH \end{matrix} \!\!>\! SO_2$$

Da die Schwefelsäure zweibasisch ist, so kann sie auch ein Diäthylsulfat bilden.

$$\begin{matrix} CH_3 \cdot CH_2 \cdot O \\ CH_3 \cdot CH_2 \cdot O \end{matrix} \!\!>\! SO_2$$

[1]) Zusammenfassende Literatur, insbesondere in technischer Hinsicht, findet sich in folgenden Werken: Escales, Die Schießbaumwolle. Kast, Untersuchung der Zünd- und Sprengstoffe. Häußermann, Die Nitrocellulosen.

Ebenso ist man der Ansicht, daß auch die Cellulose Ester mit Schwefelsäure bildet, nämlich die, analog bezeichnete, Celluloseschwefelsäure.

Die hierhergehörenden Untersuchungen liegen schon weit zurück, denn schon 1819 erkannte Braconnot die Natur dieser Verbindungen als Ester.

Die Ester entstehen, wenn man Cellulose in konzentrierter Schwefelsäure auflöst, einige Zeit stehen läßt, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit Bariumkarbonat neutralisiert und das Filtrat des hierbei ausfallenden Bariumsulfats mit Alkohol versetzt: man erhält einen Niederschlag, der aus dem Bariumsalz des Cellulosesulfats besteht. Aus diesem kann durch Einwirkung von Mineralsäuren das Barium herausgenommen werden.

Die Zusammensetzung des Esters ist abhängig von der Dauer der Schwefelsäureeinwirkung, der Temperatur und anderen Bedingungen. Je nachdem entstehen verschiedene Stufen des Esters, je nachdem werden eine oder verschiedene Hydroxyl-Gruppen der Cellulose durch Schwefelsäurereste ersetzt.

Die oben erwähnte Mono-Äthylschwefelsäure enthält noch eine OH-Gruppe, ist also befähigt, ein Salz zu bilden, und demgemäß als Säure, sogen. Estersäure aufzufassen; ein Bariumsalz dieser Säure würde folgende Formel haben:

$$\begin{array}{l} CH_3 \cdot CH_2O \diagdown \\ \qquad\qquad\quad > SO_2 \\ \qquad\qquad\; O \diagup \\ \qquad\qquad\qquad\quad > Ba \\ \qquad\qquad\; O \diagdown \\ \qquad\qquad\quad > SO_2 \\ CH_3 \cdot CH_2O \diagup \end{array}$$

So müssen wir uns nun auch das (bei dem erwähnten Verfahren entstehende) Bariumsalz der Celluloseschwefelsäure vorstellen.

Auch in der Monocelluloseschwefelsäure enthält der Schwefelsäurerest noch eine freie OH-Gruppe, die zur Salzbildung befähigt ist: die Celluloseschwefelsäure würde demnach eine dem Monoäthylsulfat analoge Formel haben, wenn der Prozeß in dieser Weise verläuft:

$$C_6H_9O_4OH + \underset{\displaystyle OH}{OH \cdot SO_2} = C_6H_9O_4 \cdot O \cdot \underset{\displaystyle OH}{SO_2}$$

Monocelluloseschwefelsäure
(Monocellulosesulfat).

Das Bariumsalz des Monocellulosesulfats hätte dann die Formel:

$$
\begin{array}{ll}
C_6H_9O_4\cdot O\diagdown & \\
 & SO_2 \\
O\diagup & \\
 & Ba \\
O\diagup & \\
 & SO_2 \\
C_6H_9O_4\cdot O\diagup &
\end{array}
$$

An der Bildung dieses Salzes wären 2 Moleküle Cellulose beteiligt.

Auch ein Dicellulosesulfat, analog dem Diäthylsulfat wäre denkbar; es müßte diese Formel haben: $\begin{array}{l}C_6H_9O_4\cdot O\diagdown\\C_6H_9O_4\cdot O\diagup\end{array}SO_2$ und wäre zur Salzbildung nicht mehr befähigt.

Bei der Bildung des Monocellulosesulfats und naturgemäß auch bei der des Bariumsalzes ist nur eine Hydroxylgruppe der Cellulose in Reaktion getreten.

Da wir aber im Cellulosemolekül nicht nur eine sondern mehrere Hydroxylgruppen haben, so kann die Bildung der Ester auch in der Weise vor sich gehen, daß ein Molekül Cellulose mit all ihren Hydroxylgruppen jeweils mit einer neuen OH-Gruppe eines neuen Moleküls Schwefelsäure reagiert. So würde man soviel Schwefelsäurereste in das Cellulosemolekül einführen können, wie Hydroxylgruppen darin vorhanden sind, also ebenso wie dies bei den Nitraten der Fall war. So würde z. B. die Bildung eines Disulfats der Cellulose, worin also zwei OH-Gruppen der Cellulose verestert sind, in folgender Weise vor sich gehen:

$$
C_6H_8O_3\left\langle\begin{array}{l} O\boxed{H+OH}\cdot SO_2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad OH \\ \qquad\qquad OH \\ \qquad\qquad\quad | \\ O\boxed{H+OH}\cdot SO_2 \end{array}\right. = C_6H_8O_3\left\langle\begin{array}{l} O\cdot SO_2 \\ \quad\;\; | \\ \quad OH \\ \quad OH \\ \quad\;\; | \\ O\cdot SO_2 \end{array}\right. = C_6H_8O_3(SO_4H_2)
$$

Cellulosedisulfat

Als Estersäure kann dieses Disulfat wiederum ein Salz bilden, und das Bariumsalz z. B. hätte die Formel:

$$
C_6H_8O_3\left\langle\begin{array}{l} O\cdot SO_2 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; O\diagdown \\ \qquad\quad Ba \\ \quad\;\; O\diagup \\ \quad\;\; | \\ O\cdot SO_2 \end{array}\right. = C_6H_8O_3(SO_4)_2Ba
$$

Bariumcellulosedisulfat

So wird die grundsätzliche Übereinstimmung mit den Nitraten der Cellulose deutlich. Ein Unterschied bei beiden Estern besteht

nur darin, daß die Nitrate, infolge ihrer Entstehung aus einer einbasischen Säure, keine Salze bilden können.

Bei allen Versuchen, die Schwefelsäureester zu gewinnen, die in neuerer Zeit, insbesondere von Stern und von Ost und Mühlmeister durchgeführt wurden, entstand immer nur mit einiger Sicherheit das Cellulosedisulfat. Das Bariumsalz (siehe oben) wies in der Tat das Verhältnis von 1 Atom Barium auf 2 Schwefelsäurereste auf.

Daß nur je eine Hydroxylgruppe der beiden Schwefelsäurereste verestert ist, ersieht man daraus, daß das Bariumsalz beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Bariumsulfat und Monocellulosesulfat zerfällt, so daß der Prozeß in dieser Weise verlaufen muß:

$$C_6H_8O_3 \cdot (SO_4)_2\,Ba + H_2O = Ba\,SO_4 + C_6H_9O_4 \cdot SO_4H$$

So einfach aber, wie diese thoretischen Darlegungen erscheinen, sind die Verhältnisse in Wirklichkeit nicht.

Denn bei dem Veresterungsprozeß wird die Cellulose durch die starke Schwefelsäure in erheblichem Grade angegriffen: es entstehen Abbauprodukte der Cellulose, die sich in ihrem Verhalten schon dem Traubenzucker nähern.

So können auch die Celluloseverbindungen mit Schwefesäure nicht mehr als Ester der reinen Cellulose aufgefaßt werden, wir können sie nur bezeichnen als Ester eines Celluloseabbauproduktes.

Dies wird erhärtet durch das Verhalten der Ester bei der Verseifung: man erhält auch bei vorsichtiger Behandlungsweise, z. B. beim Kochen mit Wasser, keine reine, sondern eine veränderte Cellulose zurück, ein Abbauprodukt, das man mit dem Namen **Cellulosedextrin** bezeichnet hat.

Die Natur dieses Abbauproduktes ist noch unbekannt. Auch erscheint es sehr zweifelhaft, ob es sich um einen einheitlichen Stoff handelt[1]).

Der Name ist übernommen von dem Abbau der Stärke:

Der Stärkekleister enthält zwei Bestandteile, die Amylose, welche $^4/_5$ der Stärke ausmacht, und das Amylopektin. Durch Erhitzen mit Säure geht dieses über in Dextrin. Stärke-Dextrin besitzt ein kleineres Molekulargewicht als die Stärke selbst und tritt auf, bevor die Hydrolyse der Stärke bis zur Maltose gelangt ist, jener Zuckerart, welche aus zwei Molekülen Glukose aufgebaut ist und noch eine freie Carbonylgruppe enthält. Demgemäß zeigt Maltose noch die

---

[1]) Weitere Mitteilungen über Cellulosedextrin siehe später.

Reaktionen der Monosen. Das Dextrin muß man sich nun noch aus mehr als aus 2 Molekülen Glukose aufgebaut denken und, wenn man Stärkedextrin als einheitliches Produkt auffassen will, endständig noch eine freie Carbonylgruppe annehmen. Denn auch Dextrin zeigt die Reaktionen der Monosen: Reduktion von Fehlinglösung und Bildung eines Phenylhydrazons mit Phenylhydrazin.

Da nun auch die Cellulose beim Abbau mit Säuren schließlich in Traubenzucker übergeht, so haben wir im Cellulosedextrin vielleicht ein ähnliches Produkt, wie es im Dextrin aus Stärke vorliegt, also eine Polyose mit freier Carbonylgruppe.

Ob die Aldehydgruppe als sicher angenommen werden kann, ist allerdings fraglich. Zwar zeigt Cellulosedextrin, also das aus dem Schwefelsäureester regenerierte Produkt, Reduktionsvermögen gegen Fehlinglösung, aber die Bildung eines Hydrazons ist sehr unsicher; das bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Cellulosedextrin erhaltene Produkt erwies sich im großen und ganzen immer als Glukosazon: die Einwirkung von Schwefelsäure auf Cellulose bleibt also bei dem Dextrin nicht stehen, schreitet vielmehr weiter bis zur Bildung von Glukose. Auch ist es wahrscheinlich, daß diese schon zu Anfang der Hydrolyse abgespalten wird (siehe später).

Was nun die Verseifung der Cellulosesulfate weiter anbelangt, so kann sie praktisch nur durchgeführt werden durch Kochen mit abs. Alkohol am Rückflußkühler: alle Schwefelsäure wird dann abgespalten. Von einer eigentlichen Verseifung kann man hier aber, wie schon die Verwendung von abs. Alkohol zeigt, nicht mehr sprechen; auch wird demgemäß die abgespaltene Schwefelsäure nicht mehr als solche regeneriert. Es entsteht Äthylschwefelsäure. Daraus ersieht man, daß der Alkohol mit der Schwefelsäure des Esters direkt in Reaktion getreten ist:

$$\begin{matrix} C_6N_9O_4 \cdot O \\ HO \end{matrix}\!\!>\!SO_2 + HO \cdot C_2H_5 = C_6H_9O_4 \cdot OH + \begin{matrix} C_2N_5 \cdot O \\ HO \end{matrix}\!\!>\!SO_2$$

Die Ester der Cellulose mit organischen Säuren.

Von diesen kennt man in der Hauptsache Azetate, Formiate, Propionate, Valeriansäure- und Capronsäureester, Oxalate, Benzoate und Xanthogenate. Ebenso gibt es auch gemischte Ester, so z. B. Azetoformiate, Azetobutyrate, auch mit anorganischen Säuren, z. B. Nitro-Azetate.

Azetate: Wir wollen mit den Azetaten beginnen; denn diese sind zuerst entdeckt und am eingehendsten studiert worden.

Schon 1866 stellte **Schützenberger** Verbindungen aus Cellulose und Essigsäureanhydrid her, dadurch daß er beide Stoffe in zugeschmolzenem Glasrohr erhitzte. Spätere Versuche wurden von **Franchimont** (1879 und ff.) und von **Skraup** angestellt. Alle diese Versuche verfolgten im wesentlichen nur wissenschaftliche Ziele. Erst die Arbeiten von **Cross** und **Bevan** (1901) gingen auf eine technische Verwertung der Azetate aus.

Während jedoch die Herstellung von Kunstseide aus Cellulose-Azetaten, von „Azetatseide", noch nicht praktisch gestaltet werden konnte, ist dies in großem Maße der Fall bei der Gewinnung von „Cellon", einer aus Celluloseazetat mit gewissen Zusätzen hergestellten plastischen Masse. Cellon wird immer mehr das Ausgangsprodukt für eine große Reihe von Waren: Insbesondere versucht man es einzuführen als „unverbrennliches Celluloid" für Filme u. a. Zwecke; in Form von Tafeln und Platten als Glasersatz für Autos, Flugzeuge usw. Auch Galanteriewaren und Spielwaren aller Art können aus Cellon hergestellt werden[1]).

Was die wissenschaftliche Betrachtung der Celluloseazetat-Bildung betrifft, so bietet diese dieselben Schwierigkeiten wie die der Nitratbildung, weil die betreffenden Untersuchungen fast ausschließlich die technische Verwertung zum Ziele haben, so daß die Literatur der letzten 20 Jahre fast nur in Patentschriften niedergelegt ist. Eine Ausnahme hiervon machen die Arbeiten von **Ost** und seinen Schülern[2]).

Wie bei den Nitraten ist auch von allen Azetaten nur das Triazetat von einheitlicher Natur. Es bildet sich bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Cellulose nach der Gleichung:

$$C_6H_{10}O_5 + 3\,(CH_3CO)_2O = C_6H_7O_5\,(CH_3CO)_3 + 3CH_3COOH,$$

oder anders geschrieben:

$$C_6H_7O_2\begin{cases} OH \\ OH \\ OH \end{cases} + \begin{matrix} \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O \\ \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O \\ \begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>\!O \end{matrix} = C_6H_7O_2\begin{cases} O\cdot COCH_3 \\ O\cdot COCH_3 \\ O\cdot COCH_3 \end{cases} + 3CH_3COOH$$

Cellulosetriazetat.

Nach dieser Gleichung brauchen 100 g lufttrockene Cellulose (z. B. Baumwolle mit 5—6% Wassergehalt) 180 g Essigsäure-

[1]) Vergl. die technische Litteratur, u. a. Heuser im Ergänzungswerk zu Muspratts Chemie Bd. III, 1. Halbband, S. 234. Friedrich Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1915.

[2]) Vergl. insbesondere Zeitschrift für angewandte Chemie 1919, Seiten 66, 76 und 82.

anhydrid. Man verwendet jedoch praktisch einen Überschuß an Anhydrid, nämlich im ganzen auf 100 g lufttrockene Cellulose 400 g Anhydrid.

Um die Reaktion praktisch durchzuführen, sind jedoch Zusätze wie konz. Schwefelsäure, Chlorzink und dergl. notwendig. Die Wirkungsweise dieser Zusätze wurde früher und auch heute noch als katalytisch bezeichnet. Diese Bezeichnung trifft jedoch weder im Hinblick auf den Zweck der Zusätze, noch auch auf die davon angewendete große Menge zu. Zwar wirken die Zusätze reaktionseinleitend und beschleunigend, aber nicht anders als etwa Lösungsmittel, weshalb man auch diese nicht als wahre Katalysatoren bezeichnen kann. Die Zusätze, welche Wasser entziehende Mittel darstellen, sind zweifellos aus der allgemeinen Praxis der Veresterung übernommen worden. Wie der Verlauf der oben dargestellten Reaktion ersehen läßt, kommt aber bei Verwendung von Essigsäureanhydrid eine wasserentziehende Wirkung nicht in Frage. Die Zusätze haben hier einen andern Zweck: sie wirken lösend auf die Cellulose ein und machen diese dadurch reaktionsfähiger. Dabei ist unter Lösung hier nur „beginnende Lösung", zu verstehen, ein Vorgang, der den Abbau einleitet. Man wird also bei Verwendung jener Zusätze auch mit einem mehr oder weniger starken Abbau der Cellulose zu rechnen haben, und man kann sagen, daß innerhalb gewisser Grenzen die Cellulose um so reaktionsfähiger ist, je weiter sie abgebaut wird. Umso weniger entstehen dann aber natürlich auch Azetate der reinen Cellulose. Solche können, solange jene Zusätze verwendet werden, überhaupt nicht entstehen. Doch hat man es in der Hand, durch milde Reaktionsbedingungen die Veresterung so zu leiten, daß Ester einer nur sehr gering abgebauten Cellulose entstehen.

Für diesen Fall kommt jedoch, wie Ost festgestellt hat, von allen verwendeten Stoffen nur Chlorzink in Frage. Weiterhin bildet auch hier, wie bei der Nitratbildung, im Grunde nur eine möglichst niedere Reaktionstemperatur eine Gewähr dafür, daß der Abbau der Cellulose in engsten Grenzen bleibt. Dies ist der Fall, wenn man die Temperatur auf 10—12°, höchstens jedoch auf 20° einstellt. Allerdings verläuft die Reaktion bei diesen Temperaturen außerordentlich langsam: Bei 10—12° dauert sie einige Monate, bei 20° einige Wochen.

Aber man erhält dann in der Tat das Triazetat einer sehr wenig abgebauten Cellulose.

Dieses Triazetat besitzt den der Formel entsprechenden Essigsäuregehalt von 62,5 %, wie man durch Verseifung (siehe unten) und Bestimmung der abgespaltenen Essigsäure feststellen kann.

Als Lösungsmittel bei der Reaktion, und zwar für das gebildete Azetat, dient Eisessig.

Dieser selbst verestert die Cellulose, sogar bei höherer Temperatur, nur sehr träge; bei den oben angegebenen niedrigen Temperaturen kommt eine veresternde Wirkung des Eisessigs überhaupt nicht in Frage.

Aus diesem Grunde verwendet man zur Veresterung auch stets das Essigsäureanhydrid, welches lebhafter auf Cellulose einwirkt.

Zur Gewinnung des „reinen" Triazetates verfährt man nach Ost in folgender Weise.

100 g mit verd. Natronlauge gereinigte Baumwolle (mit 5—6 % Feuchtigkeit) trägt man allmählich in eine Lösung von 100 g Chlorzink in 400 g Eisessig ein und gibt unter Kühlung nach und nach 400 g Anhydrid hinzu, indem man jedesmal die Masse gut durchknetet.

Tritt bei der Reaktion Wärme auf, so entstammt diese fast ausschließlich der Umsetzung eines Teils des Anhydrids mit dem Wasser der Baumwolle und dem des Eisessigs, der stets 2—4 % Wasser enthält, zu Essigsäure.

Man erhält auf diese Weise einen Sirup; diesen gießt man in Wasser, nötigenfalls nach nochmaligem Zusatz von Eisessig zur größeren Verdünnung. Die abgeschiedene Masse behandelt man solange mit Wasser, bis sie völlig säure- und zinkfrei ist.

Das so erhaltene Produkt stellt das reine Triazetat der Cellulose dar, d. h. frei von anderen Azetaten.

Es ist löslich in Chloroform, noch besser in alkoholhaltigem Chloroform dagegen unlöslich in Azeton. Gegen kochendes Wasser ist es beständig, ebenso gegen Temperaturen von 125° und darüber beim trockenen Erhitzen. Wasserfrei erhält man das Triazetat, wenn man es gepulvert im Vakuum über Schwefelsäure stehen läßt.

Das Triazetat hat keinen scharfen Schmelzpunkt, das Schmelzen tritt etwa bei 250° ein.

Ein besonderes Charakteristikum für die Azetate im allgemeinen haben wir in der Fähigkeit ihrer Lösungen in Chloroform, die Polarisationsebene zu drehen, und zwar sind sie linksdrehend. Erst wenn der Abbau des Celluloserestes fortgeschritten ist, geht die Linksdrehung in eine Rechtsdrehung über. Wir müssen deshalb das Drehungsvermögen der Azetate der „reinen" Cellulose als spezifisch bezeichnen.

Daß wir es nun mit einem reinen Triazetat zu tun haben, also nicht mit Gemischen anderer Azetate, zeigt die Verseifung: man erhält stets diejenige Menge Essigsäure wieder, welche der Zusammensetzung des Triazetats entspricht.

Für die Verseifung kennen wir zwei Methoden: die alkalische Verseifung nach Knövenagel oder nach Schwalbe und die saure Verseifung nach Ost.

Von beiden Methoden ist die alkalische Verseifung, d. h. die Abspaltung der Acetylreste (CH_3CO) und deren Umwandlung in Essigsäure, mittels starker Natron- oder Kalilauge unzuverlässig, weil die Lauge schon in der Kälte auf den Cellulose-Rest unter Bildung von flüchtigen organischen Säuren einwirkt: die Menge der zu bestimmenden Essigsäure würde dadurch also vermehrt werden.

Zuverlässiger ist die saure Verseifung nach Ost: Diese wird mit 50%iger Schwefelsäure[1]) in der Kälte durchgeführt. Das Azetat löst sich auf und spaltet alle Azetylreste ab. Zur Gewinnung der Essigsäure verdünnt man die Lösung und destilliert die Essigsäure im Dampfstrom ab. Das Destillat wird dann titriert. Hält man sich genau an die Vorschrift, so wird hierbei keine Fettsäure aus dem Celluloserest gebildet, also wirklich nur die Essigsäure erhalten, welche aus dem Azetat stammt.

Was nun andererseits die aus der Verseifung hervorgehende also regnerierte Cellulose anbelangt, so resultiert hier, ganz abgesehen von der Form, in der sie sich im Azetat befand, keine reine Cellulose mehr, denn sie wird während der mehrstündigen Destillation durch die verdünnte Schwefelsäure naturgemäß stark angegriffen; sie wird abgebaut zu jener im trockenen Zustand pulverigen, strukturlosen Substanz, welche starkes Reduktionsvermögen besitzt und mit dem Namen Hydrocellulose belegt worden ist.

Aus diesem Befund können wir also keinen Schluß ziehen auf die Natur des Celluloserestes im Azetat selbst.

Dies wäre nur möglich, wenn wir eine Methode der Verseifung kennten, welche die Cellulose völlig unangegriffen läßt; solches Verfahren haben wir aber leider zurzeit noch nicht.

Denn auch das alkalische Verseifungsverfahren, welches, wie wir sahen, ungenaue Werte für den Essigsäuregehalt des Azetats ergibt, greift auch die Cellulose an; allerdings in anderer Weise als das saure Verfahren.

Bei dem alkalischen Verseifungsverfahren löst sich die regenerierte Cellulose in der 25%igen Kalilauge nicht auf; sie kann also

---

[1]) Volumprozentiger.

nach der Abspaltung der Azetylreste als Niederschlag gewonnen werden.

Die Veränderung, welche die Cellulose durch die Kalilauge erleidet, wird in erster Linie einem Zustande stärkerer Quellung (Mercerisation) gleichkommen, die chemische Zusammensetzung und das chemische Verhalten der Cellulose also kaum berühren.

Nehmen wir also an, daß aus der alkalischen Verseifung der Celluloserest so hervorgeht, wie er in dem Azetat selbst vorliegt, so können wir unsere Schlüsse auf die Natur der Cellulose in den Azetaten an Hand dieser alkalisch regenerierten Cellulose ziehen.

Es zeigt sich nun, daß diese gegen Fehlinglösung ausgesprochenes Reduktionsvermögen besitzt, während, wie wir bereits sahen, dies bei der gequollenen Cellulose nicht der Fall ist.

Die regenerierte Cellulose besitzt also den Charakter einer mittels Säuren abgebauten Cellulose, woraus hervorgeht, daß schon während des Veresterungsprozesses eine Hydrolyse der Cellulose stattgefunden haben muß.

Bei der Frage, auf welche Weise diese Hydrolyse zustande gekommen ist, müssen wir uns vergegenwärtigen, daß alle Säuren und säureabspaltenden Salze eine Hydrolyse der Cellulose bewirken können. Vom Chlorzink wissen wir, daß es stark hygroskopisch ist und mit steigender Verdünnung und zunehmender Temperatur unter Abspaltung von Salzsäure dissoziiert. Diese Salzsäure nun wirkt stark hydrolysierend auf Cellulose ein.

An der während der Veresterung der Cellulose stattfindenden Hydrolyse wird also in erster Linie das Chlorzink beteiligt sein.

Dagegen wird dessen hydrolysierende Wirkung in den Hintergrund treten, wenn wir ihm nicht zur Abspaltung erheblicher Mengen Salzsäure Gelegenheit geben, wenn wir also die Temperatur bei der Veresterung möglichst niedrig halten. Bei dem Ostschen Verfahren der Triazetatherstellung hält man deshalb die Temperatur auf höchstens 20°.

Somit steht der Befund, daß sich die regenerierte Cellulose wie eine mit Säuren schwach abgebaute Cellulose erweist, mit dem Vorgang der Veresterung im Einklang: Bei noch so vorsichtiger Veresterung der Cellulose wird stets eine Hydrolyse der eigentlichen Azetylierung voraufgehen.

Der Gesamtvorgang der Veresterung kann deshalb als Azetolyse[1]) bezeichnet werden.

---

[1]) Näheres siehe später.

Der Grad des Abbaus, dem die Cellulose bei der Veresterung unterliegt, wird, wie nun leicht einzusehen ist, von einer ganzen Reihe von Faktoren abhängig sein, nicht zu reden von Zeit und Temperatur. Von besonderem, entscheidenden Einfluß, sowohl auf die einheitliche Zusammensetzung des Azetats als auf dessen technische Brauchbarkeit und weiterhin dessen chemisches Verhalten ist die Natur des Zusatzes bezw. des Hydrolysierungsmittels.

Können wir das Chlorzink als den schwächsten Hydrolysator für die Cellulose bezeichnen, so haben wir in der Schwefelsäure den Antipoden, das stärkste Abbau-Mittel, bei dem also stets eine erhebliche Hydrolyse der Cellulose stattfindet. Nicht ganz so stark wirken die Sulfate organischer Basen, wie zum Beispiel das Methylaminsulfat; der Schwefelsäure gleichzustellen aber sind die Sulfate der Metalle.

Aber alle mit Schwefelsäure und auch mit Sulfaten gewonnenen Azetate sind keine reinen Triazetate mehr, sondern Gemische von niedrigeren Azetaten mit dem Triazetat. Überdies enthalten sie alle, wie Ost neuerdings festgestellt hat, gemischte Schwefelsäure- und Essigsäureester, sogen. Sulfoazetate oder sind überhaupt als solche aufzufassen.

Daraus müssen wir schließen, daß der in Gegenwart von Schwefelsäure durchgeführten Azetylierung auch eine Veresterung mit Schwefelsäure voraufgeht. Dies entspricht auch den Tatsachen.

Denn das Experiment zeigt, wie der anfangs hohe Gehalt des Reaktionsproduktes an gebundener Schwefelsäure bei fortschreitender Azetolyse abnimmt, während der Gehalt an Azetylresten wächst, ohne daß jedoch der des Triazetats erreicht wird. Es tritt bei dieser Azetolyse offenbar schließlich ein Gleichgewichtszustand ein, bei dem also das Verhältnis zwischen Sulfoazetat und Azetat konstant wird. Daß das Triazetat überhaupt nicht erreicht wird, hat seine Ursache auch wohl in der verseifenden Wirkung der Schwefelsäure: Wie bei den Nitraten werden niedrigere Stufen aus den höheren entstehen.

Der Bildung von Schwefelsäureestern geht aber endlich, wie wir oben bereits sahen, eine Hydrolyse vorauf, welche die Cellulose bis zum Cellulosedextrin abbaut.

So stellt sich die Azetolyse der Cellulose in Gegenwart von Schwefelsäure oder Sulfaten dar als ein Verlauf folgender Reaktionen:

1. Hydrolyse der Cellulose zum Cellulosedextrin.

2. Veresterung des Cellulosedextrins mit Schwefelsäure zum Schwefelsäureester des Cellulosedextrins.
3. Veresterung des Schwefelsäureesters mittels Essigsäureanhydrid zum Sulfoazetat.
4. Abspaltung von Sulfatresten und Vermehrung der Azethylreste, d. h. Einstellung eines bestimmten, von den Versuchsbedingungen abhängigen Verhältnisses zwischen Sulfat- und Azetylresten.

Das mittels Schwefelsäure erzeugte Celluloseazetat ist also nicht mehr ein Derivat der reinen Cellulose, sondern ein solches des Cellulosedextrins.

So wird jetzt auch noch deutlicher, weshalb man mittels Chlorzink ein viel reineres Azetat erhält:

Einerseits tritt nur eine schwache Hydrolyse der Cellulose ein, und eine Verseifung zu niedrigeren Azetaten ist kaum zu befürchten; andererseits kann keine Bildung von Sulfoazetaten stattfinden.

Wir sehen hieraus also, wie der Verlauf der Azetolyse in hohem Maße von der Natur des Zusatzes abhängig ist.

Auch aus einer schon von vornherein abgebauten Cellulose, z. B. aus Hydrocellulose kann man Azetate gewinnen.

Wendet man dieselben Bedingungen an, als ob das Ausgangsprodukt unveränderte Cellulose wäre, so wird der Celluloserest in dem Azetat aus Hydrocellulose naturgemäß weiter abgebaut sein, auch wenn man Chlorzink als Zusatz verwendet, als in dem Azetat aus reiner Cellulose. Dies wird insbesondere der Fall sein, wenn man in beiden Fällen mittels Schwefelsäure verestert.

Äußerlich zeigt sich dieser weitere Abbau des Hydrocelluloserestes im Azetat in der geringeren Zähflüssigkeit, der Viskosität der Lösungen. Diese kann überhaupt als „das empfindlichste Reagens auf Molekülverkleinerung“ angesehen werden (Ost).

Außerdem geht, wenn Hydrocellulose als Ausgangsprodukt gewählt wurde, die Veresterung schneller vor sich und bei niedrigeren Temperaturen.

Nicht so groß ist der Unterschied bei den Azetaten aus Cellulose und aus Hydrocellulose, wenn man mit Chlorzink verestert, und man kann sogar hinsichtlich des Essigsäuregehalts identische Azetate erhalten, da man es mit dem milde wirkenden Chlorzink viel besser als mit Schwefelsäure in der Hand hat, den Prozeß vorsichtig zu gestalten.

Freilich wird der Abbau des Celluloserestes in dem aus Hydrocellulose gewonnenen Azetat trotz alledem weiter fortgeschritten sein, als in dem Azetat aus unveränderter Cellulose.

Werden wir nun in solchem Falle von der Verwendung von Schwefelsäure bei der Veresterung absehen müssen, wo wir ein reines Triazetat zu erhalten wünschen, wo wir also von rein wissenschaftlichen Gesichtspunkten ausgehen, so können die Grenzen weiter gezogen werden, wenn es sich um die technische Verwertung der Azetate handelt. Wie bei den Nitraten können wir auch hier sagen, daß es der Technik nicht auf die Gewinnung eines im wissenschaftlichen Sinne reinen, möglichst einheitlichen Produktes ankommt, sondern darauf, ob das Produkt die gewünschten Eigenschaften für die Verwendung besitzt, gleichgültig ob es ein reines Triazetat, ein Sulfoazetat oder ein Gemisch beider darstellt.

Von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet, finden wir, daß die mittels Schwefelsäure erzeugten Azetate durchaus den technischen Erfordernissen entsprechen, daß somit z. B. die von den Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer & Co. in Elberfeld und von Lederer stammenden, patentierten Verfahren Produkte herzustellen gestatten, welche hohe technische Verwendbarkeit besitzen.

Auf diese technischen Verfahren, die ebenso zahlreich sind wie die der Nitrierung, soll hier nicht eingegangen werden; es sei deshalb auf die technische Literatur verwiesen.

Technisch brauchbare Azetate hat man bisher nur aus Baumwollcellulose herstellen können. Bei der großen Baumwollknappheit und der geringen Aussicht, diesen Zustand in absehbarer Zeit zu bessern, tritt mehr denn je die Notwendigkeit an uns heran, auch aus dem Zellstoff, wie man ihn aus Holz oder Stroh erhält, brauchbare Azetate zu gewinnen.

Dieser ist nicht ohne weiteres für die Azetylisierung brauchbar; offenbar sind daran die Verunreinigungen, z. B. Oxycellulose und Pentosane, Schuld. Zur Reinigung der Zellstoffe sind schon vor Jahren und in letzter Zeit die verschiedensten Versuche unternommen worden. Es seien hier erwähnt: das Verfahren von Opfermann (Behandlung des Zellstoffs mit verd. Sodalösung) und das Verfahren von Schwalbe (Behandlung des Zellstoffs mit Kalkmilch, wodurch Oxycellulose und Pentosane entfernt werden sollen).

Was die niedrigeren Azetate, wie Diazetat und Monoazetat anbelangt, so können sie in reiner Form auf direktem Wege nicht erhalten werden.

Bei allen Versuchen, niedrigere Azetate als das Triazetat darzustellen, entsteht stets das Triazetat mit oder dieses allein.

Dies zeigt sich, wenn der Versuch gemacht wird, das Diazetat mittels Chlorzink darzustellen: ein Teil der Cellulose bleibt unangegriffen; der angegriffene Teil aber erweist sich als Triazetat.

Verwendet man Schwefelsäure, so erhält man wiederum nur ein Sulfoazetat, dessen Essigsäuregehalt (48,8 %) ein reines Diazetat nur vortäuscht.

Man sollte deshalb schließen, daß auf direktem Wege stets gleich ein gesättigtes Azetat entsteht und daß dieses eben das Triazetat ist. Ebenso ist es auch bei den Nitraten und den übrigen Estern der Cellulose. Die sehr wahrscheinliche Tatsache, daß nicht mehr als drei Hydroxyle verestert werden, steht, wie wir später sehen werden, im Einklang mit der Tollensschen hypothetischen Konstitutionsformel der Cellulose.

Nach Tollens wird die einfache Molekel $C_6H_{10}O_5$ durch diesen Komplex ausgedrückt:

```
O   H   H   H   H   H2
‖   |   |   |   |   ‖
C — C — C — C — C — C
|   |   |   |   |   |
H   OH  OH  OH  O
                 \/
```

Ist also genügend Essigsäureanhydrid vorhanden, so werden alle drei Hydroxyle dieses Komplexes verestert.

Warum nun das Diazetat und auch das Monoazetat nicht auf direktem Wege zu erhalten sind, ist noch nicht aufgeklärt.

Übrigens sind analoge Fälle aus dem Verhalten aliphatischer und aromatischer Körper bekannt. So z. B. hat man es bei der Benzoylierung des Glyzerins nicht in der Hand, auf normale Weise die gewünschte Mono- oder Di-Verbindung darzustellen.

Für die Gewinnung von Mono- und Diazetaten der Cellulose gibt es jedoch einen indirekten Weg: nämlich die partielle Verseifung des Sulfoazetats mittels verdünnter Mineralsäuren, wie sie zuerst von Miles, dann von Bayer u. Co.[1]) und zuletzt von Ost beschrieben worden ist. Das Sulfoazetat spaltet hierbei fast alle Schwefelsäure ab, während der Essigsäuregehalt bei dem des Diazetates stehen bleibt (48,8 %).

Merkwürdigerweise scheint dieser Weg der Diazetatgewinnung auf das mittels Chlorzinks gewonnene „reine Triazetat" noch nicht angewandt worden zu sein.

So müssen wir annehmen, daß auch das Diazetat existenzfähig ist, wie es der Theorie entspricht.

Das Monoazetat ist noch nicht hergestellt worden. Das gesättigte Azetat kann man nach Ost auch als primäres, das

[1]) D.R.P. 252706.

Diazetat und das Monoazetat auch als sekundäre Azetate bezeichnen.

Das auf dem Wege der partiellen Verseifung gewonnene Diazetat ist im Gegensatz zum Triazetat auch in Azeton löslich.

Die höheren Azetate, die also mehr als drei Azetylreste enthalten, sind keine haltbaren Begriffe mehr und entziehen sich deshalb dem wissenschaftlichen Interesse. Sie sind keine einheitlichen Produkte, auch ist der Abbau des Celluloserestes schon allzuweit vorgeschritten.

Auch diese Azetate sind in Azeton und anderen Lösungsmitteln z. B. Tetrachloräthan löslich, im Gegensatz zum Triazetat. Da sie jedoch weit abgebaute Cellulose enthalten, so geben sie beim Ausgießen keine zusammenhängenden Filme mehr. Sie sind auch für die Herstellung von Cellon und von Lacken sowie für die Fadenerzeugung ungeeignet. Andererseits kann die Azetonlöslichkeit bei Triazetaten durch allerlei Zusätze erreicht werden, wie dies aus zahlreichen Patentschriften hervorgeht. Die Verwendung von Azeton als Lösungsmittel ist nicht so gesundheitsschädlich wie die von Chloroform, weshalb man in der Technik mehr Wert auf die Löslichkeit in Azeton legt.

Formiate. Wir sahen, daß die Essigsäure auch in konzentrierter Form die Cellulose kaum angreift; dies ist im allgemeinen auch mit den homologen Säuren der Fall, wenn man nicht höhere Temperaturen anwendet. Eine Ausnahme dagegen macht die Ameisensäure. Auch bei ihren, schon aus der organischen Chemie bekannten Reaktionen nimmt die Ameisensäure stets eine Ausnahmestellung ein.

Dies liegt z. T. an ihrem Charakter als stärkste organische Säure unter den einbasischen der aliphatischen Reihe, andererseits aber auch an ihrer aldehydischen Natur, ihrer reduzierenden Wirkung, welche sie auf die Komponente ausübt. Aus der ersten Eigenschaft müssen wir die Tatsache erklären, daß Ameisensäure imstande ist, die Cellulose zu verestern, und zwar auch ohne Hydrolysierungsmittel, wenn man 99—100%ige Ameisensäure verwendet. Allerdings wird bei einer direkten Veresterung mit Ameisensäure die Cellulose auch im Kern erheblich angegriffen, d. h. also abgebaut, gewiß eine Besonderheit in der Wirkung organischer Säuren. Verwendet man bei der Veresterung noch wie sonst einen hydrolysierenden Zusatz, so kann man die Cellulose schon mit 90%iger Ameisensäure in Formiate überführen.

Bei der Auswahl der Hydrolysierungsmittel hat man zu berücksichtigen, daß Ameisensäure leicht zerfällt; man wird also Schwefelsäure nicht verwenden können, da sie von dieser in Kohlenoxyd und Wasser zerlegt wird.

Als einziges Hydrolysierungsmittel, welches die Ameisensäure unangegriffen läßt, scheint nur gasförmige Chlorwasserstoffsäure in Frage zu kommen.

Sie wirkt außerdem wasserentziehend und schließlich als Wärmequelle, indem sie nämlich das bei der Veresterung entstehende Wasser aufnimmt, wobei Wärme entwickelt wird.

Diese Wärme aber ist an sich willkommen, da die Veresterung ein endothermer Vorgang ist, d. h. Wärme verbraucht. Man hat diese Wärme für die Formylierung gemessen und drei Kalorien gefunden[1]).

Die Wasseraufnahme durch den gasförmigen Chlorwasserstoff aber ist ein exothermer Vorgang: denn es wird Wärme frei; bei dem Übergang von ein Grammolekül HCl in $HCl \cdot 8H_2O$ sind dies 19 Kalorien, also eine weitaus größere Menge, als zur Formylierung der Cellulose notwendig ist.

Die Salzsäure wirkt insofern auch beschleunigend auf die Geschwindigkeit der Veresterung, und es ist sogar notwendig, diese Geschwindigkeit zu mildern, damit der Abbau der Cellulose nicht zu weit fortschreitet.

Zur Milderung der Geschwindigkeit setzt man indifferente Verdünnungsmittel hinzu, wie z. B. Benzol, Chloroform und dergl. Sie wirken deshalb mildernd auf die Reaktion, weil sie einerseits die Löslichkeit des Formiats in der überschüssigen Ameisensäure zurückdrängen, andererseits auch die exotherm gebildete Wärme ableiten.

Anders ist es, nämlich das Gegenteil wird erreicht, wenn man an Stelle der oben genannten Stoffe ein Lösungsmittel für das Formiat zusetzt, wie z. B. Pyridin: Auf diese Weise wird die Geschwindigkeit der Reaktion wieder beschleunigt.

Will man von dieser Eigenschaft des Pyridins Gebrauch machen, so wird man unter Umständen die Reaktionsmasse kühlen müssen, um die Reaktion nicht zu sehr zu beschleunigen, es sei denn, die zugesetzte Menge Pyridin würde genügen, um die exotherm gebildete Wärme abzuleiten, sozusagen zu verdünnen.

Theoretisch könnte auch mittels Ameisensäure wohl das Triformiat der Cellulose erreicht werden, wenn man dafür sorgte, daß die Salzsäure nicht gleich auch verseifend auf den gebildeten Ester einwirkt. Dies ist jedoch praktisch noch nicht möglich geworden, so daß mit einer teilweisen Verseifung stets zu rechnen ist.

---

[1]) Vergl. Noyes, Kunststoffe 1914, S. 207 u. 227.

Hinzu kommt die leichte Neigung der Formiate, wieder zu zerfallen, besonders wenn die Temperatur steigt.

Auch hier findet sich das Vorbild beim Verhalten der aliphatischen Ester. Die Ester mehrwertiger Alkohole mit Ameisensäure sind gegen Wärme ebenfalls empfindlich und zerfallen leicht, wobei der Alkohol überdies nicht als solcher mehr regeneriert wird, vielmehr zu Körpern von kleinerem Molekulargegewicht zerfällt.

So entsteht z. B. aus dem Mono-Ameisensäureester des Glyzerins durch Erhitzen, unter Abspaltung von CO_2 und H_2O, Allylalkohol: $CH_2OH \cdot CH = CH_2$

$$\begin{array}{lll} CH_2OH & CH_2OH & CH_2OH \\ | & | & | \\ CHOH & CHOH & = \; CH + CO_2 + H_2O \\ | & | & \| \\ CH_2OH & CH_2 \cdot COOH & CH_2 \\ \text{Glyzerin} & \text{Monoformiat.} & \end{array}$$

Überträgt man diesen Fall auf das Celluloseformiat, so könnte man sich vorstellen, daß hierbei auch ein Zerfall, vielleicht unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser, eintritt.

Anders verläuft dagegen die Zerlegung des Celluloseformiats, wenn man es der Verseifung unterwirft. Hierbei findet, wie bei den übrigen Estern, eine Regeneration von Cellulose und Ameisensäure statt. Die Verseifung wird durch Kochen mit alkoholischem Kali oder Natron bewirkt.

Ermittelt man auf diese Weise den Ameisensäuregehalt des Formiates, so findet man, daß kein reines Triformiat entstanden ist, sondern ein Gemisch von Mono- und Diformiat.

Die Formiate der Cellulose sind in den meisten Lösungsmitteln der Azetate unlöslich, insbesondere in Tetrachloräthan; doch ist die Anzahl der Lösungsmittel für die Formiate größer als die für Azetate. Am besten lösen sie sich (außer in Ameisensäure und in Pyridin) in 20%igen Lösungen der Alkali- und Erdalkali-Sulfozyanide, was als charakteristisch für die Formiate angesehen werden kann.

Die Formiate der Cellulose haben noch keine technische Bedeutung erlangt.

Dasselbe ist von den gemichten Estern zu sagen, z. B. von den Nitrocelluloseazetaten, den Formylcelluloseazetaten und Azetylcellulosebutyraten.

Die Nitrocelluloseazetate entstehen z. B., wenn man Essigsäureanhydrid auf Nitrocellulose einwirken läßt. Auch Azetylchlorid kann man verwenden.

Dieses kann übriges auch an die Stelle von Essigsäureanhydrid zur Gewinnung von Azetaten treten. Allerdings entstehen damit

keine reinen Azetate. Die Reaktion ist aber insofern interessant, als sie unsere Auffassung von der Alkoholnatur der Cellulose stützt.

Denn auch der aliphatische Alkohol reagiert bekanntlich mit Azetylchlorid unter Bildung von Wasser und Entstehung des Esters:

$$C_2H_5OH + CH_3COCl = HCl + CH_3 \cdot COO \cdot C_2H_5.$$

Andere Ester der Cellulose mit organischen Säuren, wie den Propionsäureester und den Buttersäureester hat man bisher noch nicht rein erhalten können.

Auch ein Oxalsäureester der Cellulose ist hergestellt worden. Er bildet ein Natriumsalz, woraus hervorgeht, daß nur die eine der beiden Carboxylgruppen der Oxalsäure verestert wurde.

Das Natriumsalz würde also die Formel haben:

$$\begin{array}{l} COO(C_6H_9O_4) \\ | \\ COONa. \end{array}$$

Benzoate: Wichtiger als die Ester mit den Homologen der Essigsäure ist der Benzoesäureester der Cellulose, in erster Linie aus wissenschaftlichem Interesse; aber auch für die Technik scheinen die Benzoate der Cellulose von Bedeutung zu werden.

Will man in Hydroxylverbindungen den Benzoylrest C_6H_5CO einführen, also den Benzösäureester dieser Verbindungen herstellen, so kann man sich hierzu der sogen. Schotten-Baumannschen Reaktion bedienen, die darin besteht, daß man den zu veresternden Körper mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Natronlauge schüttelt. Die Natronlauge dient dazu, um die bei der Reaktion frei werdende Salzsäure zu binden und unschädlich zu machen.

Aus Cellulose würde dann auf diese Weise ebenfalls ein Benzoesäureester, ein Cellulose-Benzoat entstehen:

$$C_6H_9O_4 \cdot OH + C_6H_5CO \cdot Cl = HCl + \underset{\text{Monobenzoat der Cellulose.}}{C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_9O_4}$$

In der Tat entstehen solche Benzoate der Cellulose nach der angegebenen Reaktion, wie zuerst Cross, Bevan und Briggs gefunden haben. Diese Arbeiten wurden dann auf wissenschaftlicher Grundlage weitergeführt durch Ost und seine Schüler.

Es zeigte sich, daß, wie bei den zuletzt beschriebenen Estern, auch hier das Tribenzoat nicht erreicht wird. Der Höchstgehalt an Benzoyl, der erreicht werden konnte, beträgt 72,6%. Dieser Gehalt entspricht etwa 2,5 Benzoylen auf 1 einfaches Molekül $C_6H_{10}O_5$.

Der Grund dafür, daß die Reaktion zwischen dem Di- und dem Tribenzoat stehen bleibt, ist offenbar in der verseifenden

Wirkung der Natronlauge auf den gebildeten Ester zu suchen. Es tritt schließlich ein Gleichgewicht ein, bei dem das Verhältnis der verschiedenen Stufen konstant wird. Dies ist übrigens auch der Fall, wenn man die Zuckerarten benzoyliert: Auch hier werden infolge der verseifenden Wirkung der Natronlauge nicht alle Hydroxyle verestert, welche die Zuckerarten enthalten.

Bei der Cellulose aber kommt noch etwas hinzu, was die Benzoylierung erschwert: das ist ihre, durch die faserige Beschaffenheit bedingte Schwerangreifbarkeit, im Gegensatz zu den beiden anderen Komponenten, Benzoychlorid und Natronlauge, welche lebhaft miteinander reagieren, und zwar unter Bildung von Benzoesäure und Natriumchlorid:

$$C_6H_5COCl + NaOH = NaCl + C_6H_5COOH.$$

So kann es kommen, daß die Cellulose, welche überdies noch beschleunigend auf diesen Vorgang einwirkt, indem sie die Oberfläche der reagierenden Komponenten vergrößert, überhaupt nicht von Benzoylchlorid angegriffen wird. Man geht deshalb von einer reaktionsfähigeren Cellulose aus, als es die faserige Baumwollcellulose ist: Entweder verwendet man die Cellulose, wie Ost dies tut, in fein zermahlenem, fast pulverigem Zustand, oder aber man geht, nach dem Vorbild von Cross, Bevan und Briggs, von dem Alkoholat der Cellulose (Alkalicellulose) aus. Endlich hat man als Ausgangsprodukt für die Benzoylierung auch Abbauprodukte der Cellulose gewählt: So verwendeten Hauser und Muschner Hydrocellulose oder deren Lösungen.

Es war nun zu hoffen, daß man dann zu einem Tribenzoat der Cellulose gelangen würde, wenn man die verseifende Wirkung der Natronlauge aufhebt oder wenigstens einschränkt, dadurch daß man die Natronlauge durch andre schwächere Basen ersetzt.

Verwendet man an Stelle von Natronlauge eine sehr viel schwächere Base, nämlich Pyridin, so wird die verseifende Wirkung zwar geringer, man gelangt aber immer noch nicht bis zum Tribenzoat.

Es ist übrigens zweifelhaft, ob auch hier allein die verseifende Wirkung des Pyridins Schuld daran ist, daß das Tribenzoat nicht erreicht wird. Vielleicht kommen noch andere Ursachen in Frage. Denn die Tatsache bleibt sehr merkwürdig, daß man z. B. aus dem 4-wertigen Alkohol, dem Erythrit nach Schotten-Baumann, also mittels Natronlauge, das Tribenzoat dieses Alkohols erhält, während mittels Pyridin an Stelle der Natronlauge ein Gemisch von Di-, Tri- und Tetrabenzoat entsteht. Bei der Benzoylierung des 6-wertigen Mannits mittels Pyridin erhält man wiederum nur das Dibenzoat.

Nimmt man nun aber wie Wohl zuerst vorgeschlagen hat, einen Überschuß von Benzoylchlorid in Pyridin, das sogen. „saure Pyridingemisch,“ so entsteht glatt und in guter Ausbeute das Tribenzoat mit dem der Theorie entsprechenden Benzoesäure-Gehalt von 77%. Auf diese Weise wird also die verseifende Wirkung des Pyridins aufgehoben.

Als Lösungsmittel für das entstandene Benzoat setzt man bei der Veresterung Nitrobenzol zu. Aus der Lösung läßt sich dann mit Alkohol das Tribenzoat fast vollständig ausfällen. Man kann es durch Auflösen in Chloroform und Fällen mit Äther reinigen.

Bemerkenswert bei der Benzoylierung der Cellulose ist die Tatsache, daß man kein Hydrolysierungsmittel bei der Reaktion verwendet.

Daraus dürfen wir schließen, das der Cellulose-Rest in dem Benzoat wesentlich weniger angegriffen ist als in den Estern, die mit Hilfe eines Hydrolysierungsmittels gewonnen worden sind. In der Tat zeigt sich diese Schonung der Cellulose schon darin, daß der Ester — falls man kein Lösungsmittel für den Ester verwendet und von faseriger Cellulose ausgegangen ist — noch die Faserstruktur der Cellulose aufweist.

Auch aus der Verseifung geht diese Tatsache hervor: die durch Stehenlassen des Esters mit alkoholischer $^1/_2$ n-Natronlauge bei Zimmertemperatur regenerierte Cellulose besitzt faserige Beschaffenheit.

Als ganz reine Cellulose ist jedoch auch diese nicht anzusprechen: dies erkennt man an der Kupferzahl; deren Wert liegt über dem für unbehandelte Cellulose (etwa 4). Auch bei der Benzoylierung hat somit eine, wenn auch mäßige Hydrolyse der Cellulose stattgefunden.

Vermutlich ist dies darauf zurückzuführen, daß das Benzoychlorid nicht nur veresternd sondern auch, wenn im Überschuß angewendet, als Säure wirksam sein und so selbst die Hydrolyse hervorrufen kann. Insbesondere wird dies der Fall sein, wenn die Temperatur bei der Veresterung auf 120—130° gehalten wird, wie dies Ost und Klein[1]) für die Gewinnung des Tribenzoates vorschreiben, wobei dann freie Salzsäure auftreten kann. Naturgemäß ist die Gefahr der Hydrolyse bei Anwendung des sauren Pyridin-

---

[1]) Ost u. Klein, Ztschr. f. angew. Chemie 1913, S. 437.

gemisches größer als in Gegenwart äquivalenter Mengen von Benzoylchlorid und Pyridin oder Natronlauge.

Man könnte sich sogar denken, daß die so bewirkte Hydrolyse die Cellulose noch weiter abbaut, als es in der Tat der Fall ist. Offenbar aber übt das bei der Veresterung zugesetzte Nitrobenzol eine schützende Wirkung auf die Cellulose aus.

Was den Chemismus der Reaktion in Gegenwart von Pyridin anbelangt, so bedarf er noch einer weiteren Erklärung:

Beim Zusammentreffen von Benzoylchlorid und Pyridin wird neutrale Reaktion zwischen Base und Säure erreicht, wenn auf ein Mol. Benzoylchlorid ein Mol. Pyridin kommt.

Nimmt man nun einen Überschuß von Benzoylchlorid, so käme für die Benzoylierung der Cellulose nur dieser Überschuß in Frage; denn man kann sich zunächst nicht vorstellen, daß das neutralisierte Benzoylchlorid benzoylierend auf die Cellulose einwirkt. Die so verbleibende Menge an freiem Benzoylchlorid wäre aber bei weitem nicht ausreichend, um 3 Benzoyreste in das Cellulosemolekül einzuführen.

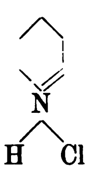
Die Verbindung zwischen Benzoylchlorid und Pyridin muß deshalb besonderer Art sein. Dies ist nun auch der Fall; denn das Pyridin ist als tertiäres Amin: $CH \begin{matrix} \diagup CH{-}CH \diagdown \\ \diagdown CH{-}CH \diagup\!\!\!\diagup \end{matrix} N$, befähigt, mit Säuren und sauren Körpern eine Additionsverbindung zu bilden:

So entsteht mit Benzoylchlorid das Benzolpyridin-Chlorid:

$$\underset{Cl \quad CO \cdot C_6H_5}{\overset{\text{(Pyridinring)}}{N}}$$

Diese Additionsverbindungen nun sind sehr locker gebunden: sie zerfallen in Gegenwart einer dritten reaktionsfähigen Komponente, wie es in unserem Falle die Cellulose ist, wieder in Pyridin und Benzoylchlorid, während gleichzeitig das freigewordene Benzoylchlorid nun veresternd auf die Cellulose einwirkt. Ist ein Überschuß von Benzoylchlorid vorhanden, so wird das in Freiheit gesetzte Pyridin wieder gebunden.

Auch mit Chlorwasserstoff bildet sich eine Additionsverbindung des Pyridinchlorid:



Die bei der Benzoylierung der Cellulose frei werdende Salzsäure zerlegt nun wieder einen Teil des Benzolpyridinchlorids, wird mit dem von Neuem freigewordenen Pyridin zusammentreten und so die Salzsäure unwirksam machen: es findet keine Hydrolyse der Cellulose statt.

So verläuft der Prozeß also, nochmals zusammengefaßt, in dieser Weise: Benzoylchlorid und Pyridin treten zunächst zum Benzolpyridinchlorid zusammen. Die Cellulose aber, welche jene Verbindung zerlegt, wird durch das freie Benzoylchlorid verestert, während die bei der Veresterung gebildete Salzsäure unter Zersetzung des Benzoylpyridinchlorids durch Pyridin unwirksam gemacht wird.

Hiernach tritt also der bei der Veresterung praktisch verwendete Überschuß an Benzoylchlorid mit der Cellulose gar nicht in Reaktion, und ohne diesen würde eine Hydrolyse der Cellulose nicht denkbar sein, wenn der oben dargelegte Prozeß quantitativ verläuft. Ebenso ist, selbst wenn der Prozeß nicht quantitativ verlaufen sollte, eine verseifende, d. h. rückbildende Wirkung des Pyridins ausgeschlossen.

Außer den reinen Benzoesäureestern kennen wir auch gemischte, z. B. Nitrobenzoate der Cellulose, und zwar solche, die wirkliche Nitrogruppen im Molekül enthalten.

Sie entstehen, wenn man zur Benzoylierung nicht vom Benzoychlorid, sondern vom Nitrobenzoylchlorid, $C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot COCl$, ausgeht.

Man erhält dann ein Cellulose-Nitrobenzoat:

$$C_6H_4O_9O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$$

Man kann nun aber auch solche Cellulose-Nitrobenzoate herstellen, welche gleichzeitig noch Nitratgruppen im Cellulosemolekül enthalten, Salpetersäure-Benzoesäure-Ester, genauer Salpetersäure-Nitrobenzoesäure-Ester der Cellulose oder Nitratcellulosenitrobenzoate sind.

Diese entstehen, wenn man den Benzoesäureester der Cellulose mit Nitriersäure (Salpeter-Schwefelsäure) behandelt. Bei diesem Vorgang tritt dann sowohl Veresterung als auch Nitrie-

rung ein, und zwar werden verestert die noch freien Hydroxyle des Celluloserestes im Benzoat, indem die $O \cdot NO_2$-Gruppe in das Cellulosemolekül eintritt, während die Nitrierung mit der NO_2-Gruppe am Benzoylrest angreift.

So kann entstehen:

$$C_6H_8O_3 \begin{cases} O \cdot NO_2 \\ O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \end{cases} \text{Nitratcellulosenitrobenzoat.}$$

Dieser Ester sowohl als auch das einfachere Cellulosenitrobenzoat sind deshalb besonders interessant, weil man aus ihnen gefärbte Ester herstellen kann. Dies kann geschehen, wenn man die Nitrogruppe des Benzoylrestes in eine Amino-Gruppe (NH_2), überführt — was nach Briggs[1]) praktisch mittels Ammonsulfid durchführbar ist — diese Gruppe dann diazotiert, also in eine $— N = N \cdot Cl$-Gruppe umwandelt und nun mit einem Phenol oder Amin kuppelt, wodurch dann, z. B. mit Dimethylanilin, $C_6H_5N \cdot (CH_3)_2$, ein Azofarbstoffrest, $— N = N \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$, in den Benzoylrest des Esters eintritt.

Hier haben wir also einen Farbstoff in wirklich chemischer Verbindung mit der Cellulosefaser.

Während der zweite Weg, die Nitrierung des Cellulosebenzoates und die nachfolgenden Reaktionen durch Cross, Bevan und Briggs ausgeführt worden sind, harrt die erste Reaktion, die Veresterung der Cellulose mit Nitrobenzoylchlorid, noch der Durchführung.

Xanthogenat der Cellulose

Von den übrigen aus Cellulose gewonnenen Estern ist von besonderem theoretischem und praktischem Interesse der Xanthogensäureester der Cellulose.

Der Name ist falsch gebildet; denn die fragliche Verbindung stellt keinen Ester der Xanthogensäure dar, sondern einen solchen der Dithiocarbonsäure (Sulfthiokohlensäure).

Die Verbindung entsteht, wenn Cellulose-Alkoholat mit Schwefelkohlenstoff behandelt wird. Die allgemeine Formel der Xanthogensäure ist:

$$C \begin{cases} O \cdot R \\ = S \\ SH \end{cases} \text{, worin R ein beliebiges Radikal bedeutet.}$$

---

[1]) Briggs, Ztschr. f. angew. Chemie, 1913, S. 255.

Wir lernten diese Verbindung bereits kennen bei Besprechung der Alkali-Verbindung der Cellulose. Damals führten wir die Xanthogenat-Reaktion als besten Beweis an für die Auffassung, daß aus der Cellulose mittels starker Natronlauge ein Alkoholat entsteht, also eine Verbindung, worin ein Wasserstoffatom einer Hydroxyl-Gruppe der Cellulose durch Natrium ersetzt ist: $C_6H_9O_4 \cdot ONa$; denn schüttelt man Äthylalkoholat mit Schwefelkohlenstoff, so entsteht das Natriumsalz der Xanthogensäure nach der Gleichung:

$$C_2H_5ONa + CS_2 = C\begin{cases} O \cdot C_2H_5 \\ S \\ SNa \end{cases}.$$

An die Stelle des Äthylalkohols tritt nun die Cellulose, und wir erhalten das Natriumsalz der Cellulose-Xanthogensäure, das Natriumcellulosexanthogenat:

$$C_6H_9O_4ONa + CS_2 = C\begin{cases} O \cdot (C_6H_9O_4) \\ S \\ SNa \end{cases}.$$

Es ist also in der Xanthogensäure der Alkoholrest durch den Celluloserest ersetzt worden. Andererseits entsteht weder aus Alkohol noch aus Cellulose die Xanthogensäureverbindung, wenn man das Natriumhydroxyd fortläßt.

Nun ist aber die Xanthogensäure, wie man sieht, auch zugleich ein Ester, und zwar ein saurer Ester der Dithiocarbonsäure; diese hat die Formel: $C\begin{cases} OH \\ S \\ SH \end{cases}$; die Xanthogensäure wäre demnach genauer zu bezeichnen als Dithiocarbonsäureäthylester. Der saure Charakter des Esters wird bedingt durch die SH-Gruppe, die wie eine OH-Gruppe reagiert, indem der Wasserstoff durch Metall ersetzbar ist.

Der Äthylester der Dithiocarbonsäure ist also zugleich Ester und Säure. Der Name „Xanthogensäure" rührt bekanntlich daher, weil das Natriumxanthogenat mit Cuprisalzen einen gelben („xanthos") Niederschlag ergibt, der sofort in das braune Cuprosalz übergeht.

Da nun in unserer Celluloseverbindung an die Stelle des Äthylrestes der Celluloserest getreten ist, so sollten wir die Verbindung besser bezeichnen als Celluloseester der Dithiocarbonsäure, als Natriumcellulosedithiocarbonat.

Die freie Xanthogensäure ist nicht beständig; sie besteht nur in Form ihres Natriumsalzes. Ebenso ist dies bei der Celluloseverbindung der Fall.

Cross und Bevan sind der Ansicht, daß das Cellulose-Xanthogenat noch ein zweites Atom Natrium in Form von NaOH an den Celluloserest gebunden enthält, und geben der Verbindung die Formel:

$$C \begin{cases} O \cdot C_6H_9O_4 \cdot NaOH \\ {=}S \\ SNa \end{cases}$$

Doch führen sie keinen zwingenden Beweis für diese Auffassung an.

Man könnte eher vielleicht der Meinung sein, daß sich das zweite Atom Natrium durch Alkoholatbildung mit einer zweiten Hydroxylgruppe der Cellulose umsetzt, so daß bei der Behandlung mit Natronlauge entstehen würde:

$$C_6H_8O_3 \begin{cases} O \cdot Na \\ O \cdot Na \end{cases}$$

Dies stände im Einklang mit der Auffassung von Ost, der aus der Stärke ein analoges Xanthogenat herstellte wie aus Cellulose und der annimmt, daß bei der Einwirkung von Natronlauge auf Stärke, $C_6H_{10}O_5$, ein Dialkoholat entsteht. Von den beiden Alkoholatgruppen reagiert dann nur die eine mit dem Schwefelkohlenstoff, während die andere als Alkoholatgruppe bestehen bleibt.

Ost gibt deshalb dem Stärke-Xanthogenat folgende Formel:

$$C \begin{cases} O \cdot C_6H_8O_3 \cdot O \cdot Na \\ {=}S \\ S\,Na \end{cases}$$

Aber auch in diesem Falle gibt es keine zwingenden Beweise für die Bindung eines zweiten Natriumatoms.

Zur Darstellung des Xanthogenates verfährt man in der Weise, daß man die Cellulose (Baumwolle oder Holzzellstoff) mit Natronlauge durchknetet (auf 1 Mol. $C_6H_{10}O_5$ 2 Moleküle NaOH) und die Masse eine Zeitlang stehen läßt. Es vollzieht sich dann offenbar die Alkoholatbildung. Einen Teil des Überschusses an Natronlauge entfernt man durch Abpressen. Das so erhaltene Produkt wird dann der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff, der „Sulfidierung", ausgesetzt, indem man es mit 1 Mol. CS_2 auf 1 Mol. $C_6H_{10}O_5$ eine Zeitlang stehen läßt. Die Masse wird gelb und verliert ihre Faserstruktur; sie geht in den kolloiden Zustand über. Nun ist sie in Wasser, besser noch in Natronlauge löslich. Eine solche Lösung nennt man „Viskose".

Aus dieser Lösung fällt man das Xanthogenat mittels Kochsalzlösung aus, ebenso kann Alkohol zur Fällung dienen; auch Essigsäure soll das Xanthogenat wenigstens eine Zeitlang intakt lassen.

Dagegen tritt mit Mineralsäuren eine Zersetzung des Xanthogenats ein unter Bildung von Cellulose und Schwefelkohlenstoff einerseits und Natronlauge bezw. dem Natriumsalz der zur Zersetzung benutzten Säure und einer Reihe von schwefelhaltigen Nebenprodukten andrerseits.

Den Beweis könnte man natürlich nur durch die Bestimmung des Molekulargewichtes erbringen.

Den Übergang dieses Xanthogenates in das **zweite** Produkt, in das dritte und in die regenerierte Cellulose kann man sich dann so vorstellen, daß während des Stehens des Xanthogenates immer mehr Dithiocarbonat-$\left(C\begin{array}{l}\diagup\\ =S\\ \diagdown SNa\end{array}\right)$-Resteabgespalten werden, bis schließlich, nach Verlust aller Reste, nur noch Cellulose vorhanden ist:

1. Nach 24-stündigem Stehen müßten dann zwei solcher Dithiocarbonatreste abgespalten sein, und das Xanthogenat hätte die Formel:

$$\begin{array}{llll} O\cdot C_6H_9O_4\cdot & O\cdot C_6H_9O_4\cdot & O\cdot C_6H_{10}O_4\cdot & O\cdot C_6H_{10}O_4 \\ | & | & & \\ C=S & C=S & & \\ | & | & & \\ S\cdot Na & S\cdot Na & & \end{array}$$

In dieser Formel wäre das Verhältnis von Na : S : Cellulose = 2 : 4 : 4; d. h. dasselbe wie 1 : 2 : 2, also so, wie wir es in unserem zweiten Produkt nach der früheren Formulierung haben:

$$C\begin{array}{l}\diagup O\cdot (C_6H_9O_4)_2OH\\ =S\\ \diagdown S\cdot Na\end{array}$$

2. Nach 6—7 tägigem Stehen wären drei Dithiocarbonatreste abgespalten worden, sodaß entstanden ist:

$$\begin{array}{l} O\cdot C_6H_9O_4\cdot O\cdot C_6H_{10}O_4\cdot O\cdot C_6H_{10}O_4\cdot O\cdot C_6H_{10}O_4 \\ | \\ C=S \\ | \\ S\cdot Na \end{array}$$

In dieser Formel haben wir das Verhältnis von Na : S : Cellulose = 1 : 2 : 4; d. h. dasselbe wie in dem Produkt nach der früheren Formulierung:

$$C\begin{array}{l}\diagup O\cdot (C_6H_9O_4)_4(OH)_3\\ =S\\ \diagdown S\cdot Na\end{array}$$

3. Nach noch längerem Stehen sind alle Dithiocarbonatreste abgespalten, und es ist Cellulose zurückgebildet worden. In dieser Cellulose können wir nun über die Anzahl der Moleküle naturgemäß gar keine Annahme mehr machen, weil uns ja der Maßstab, das Verhältnis zu den anderen Atomen fehlt. Wir finden durch Analyse nur die prozentische Zusammensetzung, also das Verhältnis von C : H : O, und dieses entspricht der empirischen

Formel $C_6H_{10}O_5$. Wollen wir andererseits auf Grund der schrittweisen Zersetzung des Xanthogenates und des Verhältnisses von Na und S zu Cellulose in dem Produkt, welches vor der Abscheidung der reinen Cellulose entsteht, etwas über die Größe des Cellulosemoleküls aussagen, so müßte man schließen, daß dieses aus vier $C_6H_{10}O_5$ - Molekülen aufgebaut ist also die Zusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_4 = C_{24}O_{40}O_{20}$ hat.

Die Vermehrung der Wasserstoffatome in den Zwischenprodukten nach jedesmaliger Abspaltung der Dithiocarbonatreste wird dann durch die Annahme erklärt, daß diese Abspaltung unter Wasseraufnahme, also durch *Hydrolyse* vor sich geht, indem einerseits Natronlauge entsteht, während der Wasserstoff an den Celluloserest tritt:

$$\begin{array}{l} O \cdot C_6H_9O_4 \\ | \\ C = S \\ | \\ S \cdot Na \end{array} + HOH = OH \cdot C_6H_9O_4 + NaOH + CS_2 \quad .$$

In der Tat entstehen ja bei der Zersetzung auch diese Produkte.

Diese Hydrolyse fände nun jedesmal statt, wenn ein Dithiocarbonatrest abgespalten wird.

Die Hydrolyse ist hier gleich zu setzen der *Verseifung*; denn man könnte sich vorstellen, daß auch die Dithiocarbonsäure, $C{\begin{array}{l} \diagup OH \\ = S \\ \diagdown Na \end{array}}$, zurückgebildet wird:

$$\begin{array}{l} O \cdot C_6H_9O_4 + HOH \\ | \\ C = S \\ | \\ S \cdot Na \end{array} = C_6H_9O_4OH + C{\begin{array}{l} \diagup OH \\ = S \\ \diagdown SNa \end{array}}$$

Da diese aber nicht beständig ist, so zerfällt sie in ihre Bestandteile Schwefelkohlenstoff und Natriumhydroxyd.

Den Vorgang der Abspaltung von Dithiocarbonsäureresten bezeichnet man auch als das *Reifen* der Viskose. Er ist für die technische Verwertung der Viskose in der Kunstseidenindustrie von großer Bedeutung, insofern als es darauf ankommt, zu einem Produkt zu gelangen, das zur Fadenbildung besonders geeignet ist. Dies ist nämlich nicht der Fall unmittelbar nach der Herstellung der Viskose; erst wenn das Xanthogenat mit vier Celluloseresten vorliegt, oder besser gesagt, wenn drei Dithiocarbonsäurereste aus dem Produkt abgespalten worden sind, ist die Viskose für die

Fadengewinnung reif. Daraus folgt, daß man die Viskose eine Zeitlang sich selbst überlassen muß, ehe man sie weiter verarbeitet.

Die Xanthogenate nach 24stündigem und nach einwöchentlichem Stehen lassen sich aus der Lösung auf folgende Weise isolieren:

a) Das Produkt nach 24stündigem Stehen, also mit zwei Celluloseresten, kann mit Kochsalzlösung und Alkohol ausgefällt werden.

b) Das Produkt nach einwöchentlichem Stehen, also mit vier Celluloseresten, ist nicht mehr wasserlöslich, es löst sich nur noch in Natronlauge und ist aus dieser Lösung deshalb mit schwachen organischen Säuren, wie z. B. Essigsäure, fällbar.

Das erste Produkt: $C\begin{cases} O \cdot C_6H_9O_4 \\ =S \\ SNa \end{cases}$ ist dagegen nicht fällbar durch Alkohol oder Kochsalz.

Wir müssen deshalb demjenigen Produkt, welches wir unmittelbar nach der Sulfidierung und gleich nach dem Auflösen in Wasser erhalten, die obige Formel geben; dagegen liegt in dem mit Alkohol oder Kochsalz ausfällbaren Produkt das Xanthogenat von der Formel: $C\begin{cases} O \cdot (C_6H_9O_4)_2OH \\ =S \\ S \cdot Na \end{cases}$ vor.

Nach 24 Stunden bis zur Abscheidung der von Schwefel und Natrium freien Cellulose haben wir also in der Lösung zwei Produkte, nämlich das mit zwei und das mit vier Celluloseresten.

Sowohl diese beiden als auch das erste Produkt werden durch verdünnte Essigsäure nicht zersetzt, wenn auch das eine dieser Produkte aus der alkalischen Lösung durch Essigsäure fällbar ist.

Diese Eigenschaft der Xanthogenate kann man für die Analyse nutzbar machen, um das Verhältnis von Natrium zur Cellulose zu ermitteln.

Hierbei ist jedoch zu bedenken, daß wir in der Viskose außer dem Xanthogenat noch andre Stoffe haben, welche die Analyse beeinflussen; dies sind einerseits Natronlauge und Natriumkarbonat, andererseits Einwirkungsprodukte des Schwefelkohlenstoffs auf Natronlauge, sowie deren Zerfallsprodukte.

So finden wir, neben den Xanthogenaten, als verunreinigende Produkte in der Hauptsache Natriumhydroxyd, Natriumcarbonat, Thiocarbonate, Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff.

Innerhalb der Viskose werden sich dann noch folgende Nebenreaktionen abspielen, wobei angenommen wird, daß Schwefelkohlenstoff und Natronlauge im Überschuß vorhanden sind:

1. Die Einwirkung von Natronlauge auf Schwefelkohlenstoff führt zu Natriumtrithiocarbonat, Na_2CS_3 und zu Natriumcarbonat:

$$3\,CS_2 + 6\,NaOH = 2\,Na_2CS_3 + Na_2CO_3 + 3\,H_2O.$$

2. Das Trithiocarbonat wird mit Wasser zersetzt zu Natriumcarbonat und Schwefelwasserstoff:

$$Na_2CS_3 + 3\,H_2O = Na_2CO_3 + 3\,H_2S.$$

In der Tat riecht die Viskose stets nach Schwefelwasserstoff.

In noch stärkerem Maße tritt das Gas auf bei der Zersetzung der Viskose mittels Mineralsäuren.

Hierbei wird aus dem Natriumtrithiocarbonat die Trithiocarbonsäure $C{=}S(SH)_2$ freigemacht, und diese zerfällt sehr leicht wieder in Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff:

$$C{=}S(SH)_2 = CS_2 + H_2S.$$

Will man nun das Verhältnis von Natrium zu Schwefel und zu Cellulose in den Xanthogenaten feststellen, so wird man bei einer acidimetrischen Bestimmung, z. B. mittels Essigsäure, damit zu rechnen haben, daß auch die natriumhaltigen Nebenprodukte mit reagieren, dabei in essigsaures Natrium übergehend.

Da nun das Natrium in dem Xanthogenat durch die Essigsäure nicht angegriffen wird, so findet man durch eine Titration der Viskose mit verdünnter Essigsäure zunächst nur das Alkali der Nebenprodukte, das sogenannte „freie Alkali" der Viskose.

Nimmt man dagegen die Titration mit Mineralsäure, z. B. mit verd. Schwefelsäure vor, so wird auch das Xanthogenat zersetzt, mithin alles Alkali erfaßt. Durch Titration mit Schwefelsäure findet man also das Gesamtalkali.

Zieht man nun den Wert für das Alkali der Verunreinigungen von dem des Gesamtalkalis ab, so findet man den Wert für das an das Xanthogenat gebundene Alkali.

Um sicher zu sein, daß bei der Titration mit Essigsäure auch stets nur das freie Alkali bestimmt wird, fällt man hierbei das Xanthogenat mit Kochsalzlösung aus, nachdem man den Überschuß von Essigsäure zugesetzt hat, und titriert diesen Überschuß im Filtrat des Xanthogenats zurück.

Dies Verfahren benutzt man auch zur technischen Reinigung der Viskose.

Das gebundene Alkali des Xanthogenats kann man auch auf direktem Wege bestimmen, und zwar nach zwei Arten:

1. Man fällt das Xanthogenat aus essigsaurer Lösung mittels gesättigter Kochsalzlösung aus, wäscht es aus und zersetzt es mit einem Überschuß von Normal-Schwefelsäure, den man dann im Filtrat der Cellulose zurücktitriert.

   Hierbei bestimmt man auch gleich den Gehalt des Xanthogenates an Cellulose, indem man den Niederschlag trocknet und wiegt.

2. Man löst das aus essigsaurer Lösung ausgefällte Xanthogenat in Wasser oder Natronlauge und titriert die Lösung mit Normal-Jodlösung. Hierbei wird nämlich das Natrium des Xanthogenats als Jodnatrium herausgenommen, während sich ein Cellulosedioxythiocarbonat bildet:

$$C\begin{matrix}\diagup O(C_6H_9O_4)_2OH + HO\cdot(C_6H_9O_4)_2O\diagdown \\ =S \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad S= \\ \diagdown S\cdot Na \qquad\qquad\qquad Na\cdot S\diagup\end{matrix}C + J_2 = 2\,NaJ +$$

$$C\begin{matrix}\diagup O(C_6H_9O_4)_2\cdot OH \quad OH\cdot(C_6H_9O_4)_2O\diagdown \\ =S \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad S= \\ \diagdown S \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots S\diagup\end{matrix}C.$$

Dieses geht mit Natronlauge in Lösung und zerfällt dabei wieder zu zwei Molekülen Xanthogenat.

Bei dieser Gelegenheit sei der Diäthylxanthogensäure Erwähnung getan. Diese entsteht durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Äthylxanthogenat.

$$C\begin{matrix}\diagup O\cdot C_2N_5 \\ =S \\ \diagdown S\cdot Na\end{matrix} + J\cdot C_2H_5 = C\begin{matrix}\diagup O\cdot C_2H_5 \\ =S \\ \diagdown S\cdot C_2H_5\end{matrix} + NaJ.$$

Die Reaktion dient als Beweis für die Stellung des Natriums im Xanthogenatmolekül.

Ließe sich diese Reaktion, also die Abspaltung von Natrium mittels Jodäthyls, auch mit dem Cellulose-Xanthogenat durchführen, so würde auch hier der Beweis für die Stellung des Natriumatoms geführt sein. Außerdem entstände eine neue Verbindung, nämlich der Äthylester der Cellulose-Xanthogensäure:

$$C\begin{matrix}\diagup O\cdot(C_6H_9O_4) \\ =S \\ \diagdown S\cdot\boxed{Na + J}\cdot C_2H_5\end{matrix} = C\begin{matrix}\diagup O\cdot(C_6H_9O_4) \\ =S \\ \diagdown S\cdot C_2H_5\end{matrix} + NaJ$$

Dieses Produkt, das also vorerst noch in das Gebiet der Spekulation gehört, wäre demnach ein Thioester.

Zur Bestimmung des Schwefels im Xanthogenat benutzt man die Methode von Lindemann und Motten, wonach mittels überschüssigem Alkalihypochlorid der Schwefel in Schwefelsäure übergeführt wird. Diese scheidet man in bekannter Weise als Bariumsulfat ab. Auch zur Bestimmung des Gesamtschwefels der Viskose dient diese Methode.

Von Wichtigkeit ist das Verhalten des Xanthogenats gegen Metallsalze.

Hierbei wird das Natrium des Xanthogenates durch andere Metalle ersetzt. Handelt es sich um Schwermetalle, so entstehen Niederschläge, da die Schwermetall-Xanthogenate in Wasser und Natronlauge unlöslich sind.

Wahrscheinlich handelt es sich hier um analoge Vorgänge wie bei der Äthylxanthogensäure, deren Kupfersalze schon kurz erwähnt wurden.

Gibt man zu der wässerigen Lösung des Äthylxanthogenates Kupfersulfatlösung, so scheidet sich das gelbe Cupri-Xanthogenat ab, das sich aber sofort in das braune Cuprosalz verwandelt. Hierbei entsteht als Nebenprodukt Äthyldithiocarbonat:

$$1.\; 2\,C\begin{matrix}\diagup O\cdot C_2H_5 \\ =S \\ \diagdown S\cdot K\end{matrix} + CuSO_4 = K_2SO_4 + C\begin{matrix}\diagup O\cdot C_2H_5 \quad H_5C_2\cdot O\diagdown \\ =S \qquad\qquad\qquad S= \\ \diagdown S \quad S\diagup \\ \diagdown Cu\diagup\end{matrix}C$$

Cuprixanthogenat

$$2.\ 2\,C\begin{matrix}\diagup O\cdot C_2H_5 & C_2H_5O\diagdown \\ =S & S= \\ \diagdown S \quad\; Cu \quad\; S\diagup & \end{matrix}C = 2\,C\begin{matrix}\diagup O\cdot C_2H_5 \\ =S \\ \diagdown S\cdot Cu\end{matrix} + C\begin{matrix}\diagup O\cdot C_2H_5 & C_2H_5O\diagdown \\ =S & S= \\ \diagdown S - & - S\diagup\end{matrix}C$$

Cuproxanthogenat — Äthyldithiocarbonat

Auch aus dem Cellulose-Xanthogenat entsteht ein Kupfersalz, wenn man Kupfersulfat zu der Viskose gibt. Wahrscheinlich findet auch hier die Umwandlung des Kuprisalzes in das Kuprosalz statt, und Formel und Verlauf der Reaktion müßten den obigen Darlegungen entsprechen.

Auch die Färbungen der Niederschläge, welche andere Salze hervorrufen, scheinen dem neu gebildeten Xanthogenat eigen, somit charakteristisch zu sein. Man erhält:

mit Eisensalzen einen braunroten Niederschlag
„ Bleisalzen einen karminroten „
„ Quecksilbersalzen einen gelben „
„ Wismutsalzen einen rotbraunen „
„ Nickelsalzen einen kirschroten „

Das Zinksalz ist weiß und löslich in Natronlauge.

Auch mit Chlorammonium oder andern Ammonsalzen wird das Xanthogenat gefällt; ob hierbei ein Ammonium-Xanthogenat entsteht, ist noch nicht sicher, wie überhaupt die Reinheit der genannten Salze noch nicht einwandfrei feststeht[1]).

Mit dem Xanthogenat in Beziehung steht das hypothetische Cellulose-Thiocyanat, ein Präparat welches 1913 Dubosc herstellte[2]). Dieses entsteht, wenn man das Alkoholat der Cellulose mit Thiocyansäure (Rhodanwasserstoffsäure) bei 2 Atm. Druck im Autoklaven behandelt: Man erhält einen viskoseähnlichen Körper, der eine Additionsverbindung darstellt, wenn man annimmt, daß die Reaktion so verläuft:

$$C\begin{matrix}\diagup SH \\ \equiv N\end{matrix} + C_6H_9O_4\cdot ONa = C\begin{matrix}\diagup SNa \\ =N\cdot H \\ \diagdown O\cdot(C_6H_9O_4)\end{matrix}$$

Die Konstitution dieser Verbindung ist aber noch nicht aufgeklärt. Es ist auch unwahrscheinlich, daß die Verbindung die oben wiedergegebene Formel besitzt. Sie ist in dieser Form jedenfalls kein Ester der Thiocyansäure.

Solche Ester entstehen z. B. durch Einwirkung von Jodaethyl auf thiocyansaure Salze:

$$C\begin{matrix}\diagup S\cdot Na \\ \equiv N\end{matrix} + J\cdot C_2H_5 = J\cdot Na + C\begin{matrix}\diagup S\cdot C_2H_5 \\ \equiv N\end{matrix}$$

Thiocyansäure-Aethylester.

---

[1]) Seidel, Mitteilungen d. k. k. Gewerbemuseums in Wien 10, 1900, S. 35. Ferner: Ber. 35. 1902, S. 2184 und Treadwell I 1909, S. 160. Über die Viskose vergl. auch das Buch von Margosches: Die Viskose, ihre Herstellung, Eigenschaften und Anwendung; Verlag für die gesamte Textilindustrie, Leipzig 1906.

[2]) Dubosc, Kunststoffe 1913, S. 155.

III. Kapitel

Die Ätherbildung der Cellulose

Dieses Kapitel der Cellulosechemie wird uns nur kurze Zeit beschäftigen, da das Gebiet erst vor wenigen Jahren in Angriff genommen worden ist. Die Ergebnisse der Forschung sind demgemäß an Zahl erst gering. Dagegen scheinen sie von großer Bedeutung für die weitere Entwicklung der Cellulosechemie zu werden.

Äther der aliphatischen Reihe können aus aliphatischen Alkoholen auf verschiedene Weise entstehen; z. B.

1. durch Einwirkung von Halogenalkyl auf Alkoholat, (Synthese von Williamson).

$$C_2H_5ONa + C_2H_5J = JNa + C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$$
$$(C_2H_5Cl)$$
$$(C_2H_5Br)$$

2. durch Einwirkung von Estern, z. B. Estern anorganischer Säuren auf Alkohol. So bildet sich aus Äthylalkohol und Äthylsulfat der Diäthyläther (Schwefeläther):

$$C_2H_5OH + \begin{matrix} C_2H_5 \cdot O \\ OH \end{matrix}\!\!>SO_2 = H_2SO_4 + C_2H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$$

Auch Diäthylsulfat kann verwendet werden.

Dieselben Reaktionen treten nun auch mit Cellulose ein, wenn man Halogenalkyle oder Ester der anorganischen Säuren auf Cellulose einwirken läßt.

Damit die Reaktion durchführbar wird, ist es jedoch notwendig, die Cellulose in eine leicht reagierbare Form zu bringen; dies kann, wie wir schon bei der Benzoylierung der Cellulose sahen, entweder dadurch geschehen, daß man faserige Cellulose (Baumwolle) in das Alkoholat überführt, oder aber auch dadurch, daß man die Cellulose in Form einer Lösung der Einwirkung der veräthernden Substanzen aussetzt. Demgemäß unterscheidet man

hinsichtlich der Vorbereitung der Cellulose in der Hauptsache zwei Verfahren zur Darstellung von Celluloseäthern; das erste wurde von Bayer & Co.[1]), sowie von Denham und Woodhouse[2]) das zweite von Lilienfeld[3]) angewendet.

Die Verwendung von Alkylsulfaten zur Veräthernng macht die Gegenwart von Alkali ohnedies nötig, da, wie man aus der betreffenden Reaktionsgleichung ersieht, freie Schwefelsäure entsteht, welche unwirksam gemacht werden muß.

So ergibt sich in dieser Hinsicht auch als geeignetes Lösungsmittel für die Cellulose Natronlauge. In dieser löst man nach Lilienfeld die Cellulose auf, fällt sie mittels Mineralsäure wieder aus und löst den Niederschlag nach der Abtrennung der Flüssigkeit nochmals in Natronlauge.

Diese Celluloselösung nun erhitzt man mit Alkylsulfat, bis die Reaktion beendet ist.

Es ist klar, daß diese Vorbereitung die Cellulose nicht unverändert läßt. Oxydation und Abbau werden ihre Wirkung in beträchtlicher Veränderung des resultierenden Celluloseäthers offenbaren, weshalb wir diesen nicht mehr als einheitliches Derivat der reinen Cellulose ansehen können. Das Verfahren von Lilienfeld hat denn auch lediglich technisches Interesse, wie auch die zahlreichen anderen Vorschläge, welche neben jenen in der Lilienfeldschen Patentschrift zu finden sind. Wissenschaftliche Ziele verfolgte dagegen das Verfahren von Denham und Woodhouse.

Hiernach verfährt man zur Darstellung von Cellulosemethyläther in der Weise, daß man möglichst fein zermahlenen Calico oder auch Baumwollwatte in Natronlauge (2 Mol. NaOH auf 1 Mol. $C_6H_{10}O_5$) etwa 3 Tage stehen läßt und dann der alkalischen Masse einen beträchtlichen Überschuß an Dimethylsulfat und zwar in Portionen, bis die alkalische Reaktion verschwindet, zufügt. Das Eintreten der Reaktion gibt sich durch Wärmeentwickelung und Aufschäumen kund. Nach beendeter Reaktion reinigt man den Äther durch wiederholtes Dekantieren mit Wasser (Salze und überschüssiges Dimethylsulfat werden so entfernt) und trocknet ihn im Vakuum bei 120°. Eine Wiederholung der Methylierung zweks Einführung weiterer Methylgruppen in das Cellulosemolekül wird in derselben Weise ausgeführt.

---

[1]) Bayer & Co, D. R. P. 322586 Kl. 120 vom 26. 1. 1912. Diese haben als die ersten Celluloseäther dargestellt (siehe unten).

[2]) Denham und Woodhouse, Die Aethylierung der Cellulose usw. „Cellulosechemie," (wissensch. Beiblätter zum „Papierfabrikant, No 2 und No 3, S. 14 u. 22, 1920. (Journ. of soc. of chem. industry 1913, S. 1735).

[3]) Lilienfeld, Franz. Pat. 447 974 v. 20. I. 1913)

Die erhaltenen Celluloseäther sind noch keine einheitlichen Produkte, sie sind Gemische von Di- und Trimethyläthern, jedoch scheint, was mit den bei der Veresterung gemachten Erfahrungen im Einklang stände, der Hauptanteil aus Trimethylcellulose zu bestehen.

Die Reaktion würde sich dem zufolge in dieser Weise vollziehen:

$$C_6H_7O_2\begin{cases}OH\\OH\\OH\end{cases} + 2\,\begin{matrix}CH_3\cdot O\\CH_3\cdot O\end{matrix}\!\!>SO_2 = C_6H_7O_2\begin{cases}O\cdot CH_3\\O\cdot CH_3\\O\cdot CH_3\end{cases} - H_2SO_4 + \begin{matrix}HO\\CH_3\cdot O\end{matrix}\!\!>SO_2$$

Auch durch Einwirkung von Halogenalkyl können Celluloseäther hergestellt werden, wie dies von Bayer & Co. gezeigt worden ist. Die Reaktion, z. B. zur Darstellung von Triäthylcellulose würde in dieser Weise verlaufen:

$$C_6H_7O_2\begin{cases}ONa\\ONa\\ONa\end{cases} + 3\,J\cdot C_2H_5 = C_6H_7O_2\begin{cases}O\cdot C_2H_5\\O\cdot C_2H_5\\O\cdot C_2H_5\end{cases} + 3\,JNa$$

Nach dem Verfahren von Bayer & Co. läßt man die Cellulose in starker Natronlauge (1 : 1) längere Zeit (etwa 1—2 Tage lang quellen, entfernt die überschüssige Lauge durch Abpressen oder Zentrifugieren und trocknet die Alkalicellulose entweder im Vakuum oder durch Destillation mittels Benzin, Petroleum oder dergl. bis das Produkt nur noch wenig Wasser enthält. Die so gewonnene Alkalicellulose wird dann mit 3 Teilen Halogenalkyl, z. B. Chloräthyl, berechnet auf 1 Teil der ursprünglichen Cellulose unter Druck etwa 8 Stunden lang auf 130° erhitzt, wobei die Masse zweckmäßig gerührt wird.

Zur Isolierung des gebildeten Äthers, der in kolloider Form entsteht, destilliert man das überschüssige Chloräthyl ab und laugt den Rückstand zur Entfernung der Salze mit Wasser aus.

Zur Reinigung kann man den vorher getrockneten Celluloseäther in Alkohol (auch Chloroform, Äther, Benzol, Tehachlorkohlenstoff, Essigester, Aceton und dergl. dienen als Lösungsmittel) lösen und ihn nach dem Filtrieren, was gegebenenfalls unter Druck geschehen muß, durch Verdünnen mit Wasser wieder ausfällen. Nach dem Filtrieren und Trocknen erhält man das Fällungsprodukt als weißes amorphes Pulver.

Auch nach diesem Verfahren erhält man den Mono- Di- und Triäther nebeneinander.

Wenn ein wirklicher Äther der Cellulose vorliegt, so müßte dieser auch die Reaktionen aliphatischer Äther ergeben. Von diesen ist eine besonders charakteristisch und zum Nachweis von Äthergruppen geeignet: das ist die Abspaltung von Alkylgruppen mittels Jodwasserstoff, wobei Jodalkyl entsteht und der Alkohol regeneriert wir, z. B.

$$C_2H_5\cdot O\cdot C_2H_5 + HJ = C_2H_5J + C_2H_5OH.$$

So müßte auch aus dem Cellulose-Äther mittels Jodwasserstoff Jodäthyl abgespalten und Cellulose bezw. ihr Depolymerisationsprodukt regeneriert werden, nach der Gleichung:

$$C_6H_7O_2(O \cdot C_2H_5)_3 + 3\,JH = 3\,C_2H_5J + C_6H_7O_2(OH)_3$$

Dies ist nun auch in der Tat der Fall, wenn man den Celluloseäther mit Jodwasserstoffsäure erhitzt. Hierbei bedient man sich des allgemein gebräuchlichen Verfahrens der Alkylzahl-Bestimmung von Zeisel und Stritar.

So erhält man alles Alkyl, (Methoxyl, Äthoxyl. usw.) zurück, welches man eingeführt hat.

Die auf diese Weise regenerierte Cellulose ist noch nicht untersucht worden. Sie dürfte durch die chemische Operation der Alkylzahlbestimmung nur unwesentlich verändert werden, weshalb aus ihrem Verhalten Rückschlüsse auf eine mögliche Veränderung des Cellulosekerns bei der Alkylierung gezogen werden können.

Während das Verfahren der Alkylzahlbestimmung jedoch keinen einwandfreien Aufschluß darüber ergibt, ob in dem untersuchten Äther z. B. eine Diverbindung oder eine Triverbindung vorliegt — denn die Alkylzahlen von Gemischen können unter Umständen die den Einzelverbindungen zukommenden Werte vortäuschen — gestattet die Hydrolyse der Celluloseäther eher, Bestimmtes über diese Frage auszusagen. Die Hydrolyse der Celluloseäther führt unter der Voraussetzung, daß diese Operation keine Abspaltung von Alkylgruppen mit sich bringt, zu alkylierten Hexosen, wie die der Cellulose Hexose liefert. Aus der Anzahl der Alkylgruppen dieser Hexosen wird man auf den Grad der Alkylierung der Cellulose selbst schließen können. Weiterhin bieten die Methoden zur Trennung etwa entstandener Gemische von alkylierten Zuckern, also niedrigmolekularen Stoffen, mehr Gewähr für erfolgreiche Durchführung, als dies bei den, wie die Cellulose selbst, noch hochmolekularen Celluloseäthern der Fall ist.

Zur Durchführung der Hydrolyse kann man sich sowohl der einfachen Form, der Sulfolyse oder, wie es Denham und Woodhouse getan haben, der Hydrolyse mittels überkonzentrierter Chlorwasserstoffsäure, einer „Chlorolyse", nach dem Vorbild von Willstätter und Zechmeister (siehe später) bedienen als auch, wie Hess[1]), die kompliziertere Methode der Acetolyse anwenden.

[1]) Curt Hess, Über die Konstitution der Cellulose. Ztschrft. f. Elektrochemie 1920, S. 232.

Im ersten Falle werden nur alkylierte Hexosen entstehen, im zweiten Falle wird man zufolge der gleichzeitig stattfindenden Acetylierung alkylierte und acetylierte, also acetylierte Alkylhexosen erhalten. Der Grad der Acetylierung wird von dem Umstande abhängen, wieviel Hydroxylgruppen die Alkylierung in der Cellulose unbesetzt gelassen hat.

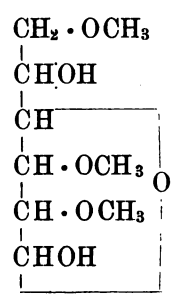
Andererseits ist die Acetolyse der Celluloseäther geeignet, Aufschluß zu geben über die Konstitution der Cellulose. Die neuen Gesichtspunkte, welche sich für diese wichtigste Frage der Cellulosechemie im Anschluß an die von Hess ausgesprochenen Möglichkeiten ergeben, werden später im Kapitel über die Konstitution der Cellulose ihre Erörterung finden.

Was nun die Ergebnisse der Hydrolyse der Celluloseäther anbelangt, so sind diese im Falle der Chlorolyse unter der Einschränkung zu werten, welche diese Methode naturgemäß mit sich bringt. Sowohl aus der Chemie der Äther im allgemeinen als auch aus der des Lignins, des mit der Cellulose in enger Beziehung stehenden als Methyläther aufzufassenden Körpers wissen wir, daß die Alkylgruppen konzentrierten Mineralsäuren gegenüber nicht durchaus widerstandsfähig sind. Bei der Chlorolyse der Celluloseäther besteht also zum mindesten die Gefahr, daß alkylärmere Zucker aus dieser Operation hervorgehen, als dem Alkylierungsgrade der Cellulose entsprechen würde.

In der Tat liefert die Chlorolyse der Methylcellulose ein Gemisch von Mono- Di- und Triglukose, daneben entstehen Spuren von Tetramethylglukose und von unmethylierter Glukose. Die Entscheidung der Frage, ob ein einheitlich alkyliertes Produkt, also nur einer der möglichen Celluloseäther vorgelegen hat oder ob die Hydrolyse eine Abspaltung von Alkyl bewirkt hat, wird durch die Art der Methode unsicher.

Immerhin spricht der Umstand, daß von den alkylierten Zuckern die Trimethylverbindung im Gegensatz zur Mono- und Di-Verbindung in kristallisierter Form und in nennenswerter Ausbeute isoliert werden konnte, dafür, daß auch die Alkylierung der Cellulose in der Hauptsache zur Tri-Verbindung geführt hat.

Für die Konstitution dieser Trimethylglukose ergibt sich von den verschiedenen Möglichkeiten diese als die wahrscheinlichste:



Bei der Acetolyse der Celluloseäther entstehen, wie bereits erwähnt, acetylierte Alkylhexosen.

So liefert die Triäthylcellulose hierbei Diacetyl-Triäthylglukose; daneben treten noch höhermolekulare Abbauprodukte der Cellulose auf in Form von Acetyl-Äthyldextrinen. Von den 5 Hydroxylen der Glukose sind also 2 in Acetyl- und 3 in Äthoxygruppen verwandelt worden.

Die praktische Ausführung der Acetolyse von Celluloseäthern erlaubt die Anwendung milderer Bedingungen als die Acetolyse der Cellulose, insbesondere hinsichtlich der Konzentration der mitverwendeten Schwefelsäure. Aber auch unter sonst gleichen Bedingungen verläuft die Acetolyse der Celluloseäther weniger heftig: die im Falle der Cellulose zu beobachtende Steigerung der Reaktionstemperatur bleibt aus. Dadurch ist die Gewähr gegeben, daß während der Acetolyse keine Alkylgruppen abgespalten werden.

Zur Acetolyse läßt man den Celluloseäther mit Essigsäureanhydrid, wenig konzentrierter Schwefelsäure und Eisessig als Verdünnungsmittel bei 0° eine Zeitlang stehen und gießt die flüssig gewordene Masse dann in Wasser. Ein Teil scheidet sich in Form von weißen Flocken aus (Äthylcellulosedextrinazetate).

Nach der Neutralisation dampft man die Lösung im Vakuum ein und extrahiert sie mit Äther. Nach Verdunsten des Äthers erhält man einen Sirup, welcher nun in der Hauptsache Triäthyldiacetylglukose enthält.

Die Äther der Cellulose haben trotz ihrer erst vor wenigen Jahren erfolgten Entdeckung schon technische Bedeutung erlangt und sind im Begriffe, vielfach schon an die Stelle der Acetate und andrer Cellulosederivate, sowie andrer Kunststoffe und Naturprodukte zu treten.

Bei weiterem Erhitzen gehen die gelösten Aldehyde bezw. Zuckerarten in braune harzige Massen über. Diese Veränderung kann auch bei längerem Erhitzen von Oxycellulose in Alkalien beobachtet werden.

Aus der alkalischen Lösung läßt sich die Oxycellulose mit Säuren, z. B. mit verdünnter Schwefelsäure, wieder ausfällen.

Aber auch diejenigen Oxycellulose-Präparate, welche in Natronlauge völlig löslich sind, können nicht als einheitlich angesehen werden: dies erkennt man daraus, daß man aus den alkalischen Lösungen dieser Präparate mit Säuren bei weitem nicht die gesamte angewandte Substanz zurückerhält. Ein Teil bleibt, und zwar in Form von weiter abgebauten Stoffen von kleinerem Molekulargewicht in Lösung.

Das Reduktionsvermögen solcher in Natronlauge völlig löslicher Oxycellulose ist sehr hoch. Die Kupferzahl steigt bis auf 40, im Gegensatz zu anderen Präparaten, die nur die Zahl 8—10 aufweisen.

Das Reduktionsvermögen der Oxycellulose zeigt sich auch noch in anderer Weise, z. B. im Verhalten zu Küpenfarbstoffen. Diese werden ja durch Reduktionsmittel in alkalischer Lösung, z. B. durch Natriumhydrosulfit, in die Küpe, also die reduzierte Form des Farbstoffes übergeführt. An Stelle des Hydrosulfits oder anderer Reduktionsmittel kann nun Oxycellulose verwandt werden. Besonders anschaulich zeigt sich die reduziende Wirkung der Oxycellulose, worauf Scholl zuerst aufmerksam machte, gegen Flavanthren: Beim Erhitzen mit Oxycellulose in natronalkalischer Lösung geht der gelbe Farbstoff in die blaue Küpe über.

Die andere wichtige Reaktion zum Nachweis der Aldehydgruppe in den Aldehydalkoholen besteht in der Bildung des Osazons mit Hilfe von Phenylhydrazin; diese vollzieht sich bekanntlich in der Weise, daß drei Moleküle Phenylhydrazin verbraucht werden, von denen jedoch nur zwei in das Zuckermolekül eintreten:

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ (CHOH)_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ C\overset{\nearrow O}{\underset{\searrow H}{}} \end{array} + NH_2NH \cdot C_6H_5 = \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ (CHOH)_3 \\ | \\ CHOH \\ | \\ C = N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \searrow H \end{array} + H_2O$$

$$
\begin{array}{ll}
CH_2OH & CH_2OH \\
| & | \\
(CHOH)_3 & (CHOH)_3 \\
| & | \\
CHOH + 2\,NH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5 = & C = N \cdot NH \cdot C_6H_5 + H_2O + NH_3 + NH_2 \cdot C_6H_5 \\
| & | \\
C = N \cdot NH \cdot C_6H_5 & C = N \cdot NH \cdot C_6H_5 \\
\diagdown H & \diagdown H
\end{array}
$$

Monosazon.

Die Osazone sind gut kristallisierende Verbindungen und dienen zur Identifizierung und zur Unterscheidung der Zuckerarten.

Wenn Oxycellulose nun ebenfalls die charakteristische Aldehydgruppe, oder gar mehrere solcher, enthält, so müßte sie auch die Reaktion mit Phenylhydrazin ergeben.

Es sind Anhaltspunkte dafür vorhanden, daß eine Phenylhydrazinverbindung, ein Phenylhydrazon der Oxycellulose entsteht, wenn man diese mit Phenylhydrazin in alkalischer Lösung oder mit Phenylhydrazinchlorhydrat unter Zusatz von Natriumazetat, auf dem Wasserbade erwärmt.

Man erhält dann eine zitronengelb gefärbte Substanz, welche stickstoffhaltig ist und die Färbung auch durch Extraktion mit Alkohol oder Äther nicht verliert.

Leider aber ist es bisher bei diesen Anhaltspunkten geblieben. Denn in kristallisierter Form hat sich das Phenylhydrazon der Oxycellulose noch nicht gewinnen lassen. Die Ursache hierfür könnte allerdings darin liegen, daß wir es in der Oxycellulose noch mit einem polyoseartigen Körper, wie in der Cellulose selbst, zu tun haben. Die Verbindungen solcher Körper sind aber, wie man weiß, nicht oder nur äußerst selten zur Kristallisation zu bringen.

Aber wenn auch die hydrazonartige Verbindung Stickstoff enthält, so schwanken doch diese Werte unter sich und bei den einzelnen, auch auf die gleiche Weise gewonnenen Präparaten derart, daß daraus keine festen Schlüsse gezogen werden können.

Daß überhaupt eine hydrazonartige Verbindung entstanden ist, könnte man, außer aus den oben angegebenen Merkmalen, insbesondere aus ihrer Beständigkeit gegen konzentrierte Salzsäure schließen: Mit dieser läßt sich aus der Verbindung übereinstimmend mit dem Verhalten der Phenylhydrazone anderer Aldehydkörper kein Phenylhydrazin abspalten.

Trotzdem aber kann die Existenz eines Phenylhydrazons der Oxycellulose zurzeit noch nicht als feststehende Tatsache angesehen werden[1]).

Zur Charakterisierung des Aldehyds bezw. der aldehydischen Natur der Aldehydalkohole dienen weiter: einerseits die Oxydation, andererseits die Reduktion.

Die Oxydation führt, wie wir sahen, zur Säure: So entsteht z. B. aus Azetataldehyd: Essigsäure, aus Mannose: Mannonsäure, aus Glukose: Glukonsäure und weiter die zweibasischen Säuren: Mannozuckersäure bezw. Zuckersäure.

Hinsichtlich des Verhaltens der Oxycellulose aber bleiben die Beobachtungen hier weniger erfolgreich: Es ist noch nicht gelungen, eine Carboxylgruppe in der oxydierten Oxycellulose nachzuweisen.

Da bei der Gewinnung von Oxycellulose die Oxydation offenbar nicht bei dem Aldehyd stehen bleibt sondern weiter geht, so haben wir die Oxycellulose selbst — ohne daß wir sie etwa nochmals der Oxydation unterwerfen — möglicherweise als Säure zu betrachten, die dann eine solche mit aldehydischem oder Ketoncharakter, also eine Aldehyd- oder Ketonsäure wäre.

Dieser Säurecharakter der Oxycellulose zeigt sich:

1. in der Löslichkeit der Oxycellulose in Alkalien,
2. in der Wahrscheinlichkeit, daß die Oxycellulose Salze bildet und
3. in dem Verhalten der Oxycellulose gegen Farbstoffe.

Schon die Löslichkeit in Alkalien müßte dann als Salzbildung erklärt werden, das Natriumsalz der Säure wird wasserlöslich. Aber auch unlösliche Salze scheint die Oxycellulose zu bilden: So entstehen mit Eisen-, Kupfer- und anderen Salzen Niederschläge, die gefärbt sind und als Metallsalze der Oxycellulose angehen werden.

Was das Verhalten der Oxycellulose gegen Farbstoffe anbelangt, so gilt ganz allgemein, daß saure Farbstoffe abgestoßen, basische dagegen lebhaft aufgenommen werden. Diese Aufnahme geht so weit, daß man die Oxycellulose als Reagens auf basische Farbstoffe verwenden kann und umgekehrt.

Besonders zum Nachweis von Oxycellulose ist Methylenblau geeignet, wenn man daneben eine Ausfärbung mit nicht oxydierter Cellulose vornimmt.

---

[1]) Über die Phenylhydrazin-Einwirkung auf Oxycellulose vergl. insbesondere Nastjukoff, Vignon und Tollens bei Schwalbe: Chemie der Cellulose.

Zur Ausführung verwendet man eine möglichst dünne Farbstofflösung; geeignet ist eine 0,05%ige Methylenblaulösung. In dieser läßt man die zu untersuchende Cellulose, z. B. oxycellulosehaltiges Baumwollgewebe, während 15—20 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur liegen, nimmt die Probe dann heraus, entfernt den überschüssigen Farbstoff durch Spülen unter fließendem Wasser und trocknet sie an der Luft. Zum Vergleich verfährt man mit einem oxycellulosefreien Gewebestreifen ebenso.

Die Färbung mit Methylenblau ist jedoch ebensowenig echt wie die auf gewöhnlicher Cellulose; denn beim Waschen werden dauernd kleine Mengen Farbstoff an das Wasser abgegeben; doch ist die Färbung auf Oxycellulose wesentlich beständiger.

Daß saure Farbstoffe abgestoßen werden, kann man recht gut feststellen bei Verwendung von Xylidinponceau (Lösung 1 : 1000).

Endlich könnte als ein Anhaltspunkt für die Säurenatur der Oxycellulose der Umstand angesehen werden, daß bei sehr langer Einwirkung des Oxydationsmittels auf Cellulose das Reduktionsvermögen verschwindet, woraus man schließen könnte, daß die Aldehydgruppe der Oxycellulose in eine Carboxylgruppe übergegangen ist. So hat Bull[1]) durch 24stündige Einwirkung von Salpetersäure auf Cellulose ein Reaktionsprodukt erhalten, welches kein Reduktionsvermögen zeigte.

Die Reduktion von Aldehyden oder Aldehydalkoholen führt zum Alkohol zurück. Gewöhnlich nimmt man die Reduktion mit Natriumamalgam vor.

Dieses Verfahren führt aber bei Oxycellulose nicht zum Ziel, wie Nastjukoff festgestellt hat.

Dagegen glaubt derselbe Forscher eine solche Reduktion mit alkoholischer Natronlauge durchgeführt zu haben, da er fand, daß die so behandelte Oxycellulose nicht mehr die typischen Reaktionen der Aldehyde: das Reduktionsvermögen und die Phenylhydrazonbildung aufwies. Die Oxycellulose wäre demnach durch diese Reduktion in Cellulose, also in die alkoholische Form, zurückverwandelt worden.

Diese Beweise sind jedoch nicht zwingend; denn es könnte sich hier um eine Lösung der Oxycellulose in dem alkoholischen Natron handeln, während noch nicht oxydierte Cellulose, die dem Produkt beigemengt war, unlöslich blieb. Jedenfalls bedarf die Reduktion noch der experimentellen Nachprüfung.

[1]) Zitiert bei Schwalbe, Chemie der Cellulose.

Was nun weiter die Hydroxylreaktionen anbelangt, so müßte die Oxylcellulose, der oben entwickelten Anschauung gemäß, auch diese zeigen.

Von diesen hat man, wenn auch nicht sehr weitgehend, bisher nur die Esterbildung der Oxycellulose verfolgt. Ältere Untersuchungen stammen von Franchimont (1883), von Vignon (1901) und von Nastjukoff (1900).

Neuerdings ist die Acetylierung studiert worden von Oertel[1]) (1912). Es entsteht in der Tat ein Azetat, wenn man Oxycellulose der Einwirkung von Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Chlorzink unterwirft. Der Essigsäuregehalt des Azetats liegt unter dem des Cellulosetriazetats, d. h. unter 62,5 %; dies spricht dafür, daß die Oxycellulose weniger Hydroxyle enthält als die Cellulose.

Das Azetat erweist sich nun als ein Azetat der Oxycellulose, denn es besitzt dasselbe Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung wie das Ausgangsprodukt, hat also offenbar die Aldehydgruppe bei der Azetylierung nicht eingebüßt. Man kann dies feststellen, wenn man das Azetat verseift und in der regenerierten Oxycellulose das Reduktionsvermögen bestimmt.

So finden wir also bei der Oxycellulose sowohl die Aldehyd- als auch die Hydroxylreaktionen, während die Existenz der Carboxylgruppe noch zweifelhaft erscheint.

Haben wir es nun in der Oxycellulose mit einem polyoseartigen Aldehydalkohol zu tun, so muß dieser, wie die Cellulose, durch hydrolytischen Abbau in einfache Zuckerarten zerlegt werden können: es muß Traubenzucker entstehen.

Jedoch erfordert die Theorie eine geringere Ausbeute als aus Cellulose, da Oxycellulose eine geringere Anzahl Hydroxyle enthält.

In der Tat erhält man um rund 11 % weniger Glukose als aus Cellulose (Cellulose ergibt 111 %, Oxycellulose nur 100 % Glukose).

Auch bei der Hydrolyse der Oxycellulose kommt die Zuckerbildung dadurch zustande, daß die, mit Hilfe der Aldehydgruppen miteinander verbundenen Glukosereste der Polyose aufgespalten, die Carbonylbindungen aufgehoben werden.

Nun sind, nach unserer Hypothese, in der Oxycellulose bereits eine bestimmte Anzahl oxydierter Glukosereste, also freie

---

[1]) Oertel, Dissertation Hannover 1912.

Aldehydgruppen enthalten. Man muß also annehmen, daß bei der Hydrolyse diese Reste nicht als Glukose abgespalten werden, sondern daß Produkte von niedrigerem Molekulargewicht entstehen, welche keine Zucker mehr sind.

In diesem Zusammenhang sei nochmals darauf hingewiesen, daß wir zu unterscheiden haben zwischen dem Aldehydalkohol, als welchen wir die Oxycellulose auffassen, und dem, der in Form von Glukose aus der Oxycellulose durch Hydrolyse entsteht. Die Oxycellulose stellt sich demnach dar als eine Polyose mit einer bestimmten Anzahl freier Aldehydgruppen.

Dagegen zerfällt diese aldehydische Polyose durch Hydrolyse in einfache Zuckermoleküle, $C_6H_{12}O_6$, jedoch in geringerer Menge, als sie aus Cellulose erhalten werden.

Wir wollen bei dieser Gelegenheit gleich festhalten, daß die Traubenzuckerbildung aus Oxycellulose in einwandfreier Weise nur bei der Hydrolyse beobachtet worden ist und nicht, wie man auch behauptet hat, bei fortgesetzter Oxydation. Ein derartiger Schluß bleibt deshalb zweifelhaft, weil man im fraglichen Falle zur Oxydation der Cellulose ein Oxydationsmittel anwandte, welches wie Salpetersäure nicht nur oxydiert sondern auch hydrolysiert.

Die fortgesetzte Oxydation der Cellulose bezw. der Oxycellulose mit rein oxydierend wirkenden Mitteln führt schließlich zu Oxalsäure, wie Cross und Bevan u. a. feststellten. Bekannt ist ja auch die Gewinnung von Oxalsäure aus Holz oder Baumwolle durch Erhitzen mit Natronlauge in Gegenwart von Luftsauerstoff. Dieser Prozeß ist in seiner ersten Stufe zweifellos eine Oxydation.

Trotzdem aber bleibt, wie die nachstehenden Darlegungen erkennen lassen, die Frage noch offen, ob die Oxydation von Cellulose mit rein oxydierenden Mitteln dennoch nicht mit einer Bildung von Zuckerarten verbunden ist.

Unterwirft man nämlich nach Tollens und v. Faber[1]) die Oxycellulose einer Erhitzung mit Ätzkalklösung, so erhält man zwei wohldefinierte Säuren, einerseits Isosaccharinsäure und andererseits Dioxybuttersäure.

Beide aber sind Umwandlungsprodukte von Zuckerarten. Daraus ergibt sich zunächst die wichtige Feststellung, daß der

[1]) Tollens und v. Faber, Berichte 32, 2594 (1899).

Bildung dieser Umwandlungsprodukte die Entstehung von Zuckerarten voraufgegangen sein muß.

Diese primäre Reaktion kann nun einmal so erklärt werden, daß schon die Oxydation der Cellulose selbst zu Zuckerarten als Nebenprodukten führt, womit dann die oben erwähnte Frage zu bejahen wäre.

Andererseits aber müßte die Zuckerbildung erst durch eine Veränderung der Oxycellulose unter dem Einfluß des Ätzkalkes zustande kommen. Damit hätten wir einen in der Cellulosechemie noch nicht bekannten Fall der zu Zuckerarten führenden alkalischen Hydrolyse.

Es sei gleich erwähnt, daß, wenn diese Erklärung zutrifft, auch die Zuckerbildung aus reiner Cellulose durch alkalische Hydrolyse wahrscheinlich ist. Die bisherigen Erfahrungen geben jedoch keine Anhaltspunkte dafür. Im Gegenteil scheint, wie Schwalbe[1]) neuerdings gezeigt hat, in einem Gemisch von Cellulose und Oxycellulose durch die Kalkbehandlung nur die Oxycellulose angegriffen zu werden, so daß der Genannte darauf ein Reinigungsverfahren für oxycellulosehaltige Zellstoffe gründen konnte. — Daß auch Hydrocellulose unter dem Einfluß der Kalkbehandlung jene Umwandlungsprodukte von Zuckerarten ergibt, darf dagegen nicht wundernehmen, weil die Hydrocellulose schon ein Gemisch von Cellulose und Zuckerarten darstellt.

Demnach bliebe die Auffassung, daß die oxydierte Form der Cellulose leichter befähigt ist, unter dem Einfluß der Erhitzung mit Ätzkalk Zuckermoleküle abzuspalten.

Eine Entscheidung dieser Frage kann jedoch nur das Experiment bringen.

Während nun Glukose bei der Kalkbehandlung, wie zuerst Peligot und später insbesondere Kiliani festgestellt haben, die normale Saccharinsäure ergibt, entsteht die Isosaccharinsäure, wie bisher bekannt geworden ist, nur aus Milchzucker, also aus einer Biose, welche aus Glukose und Galaktose aufgebaut ist. Daneben aber finden sich auch m- und p-Saccharinsäure.

Die Zuckerart, welche bei der Kalkbehandlung der Oxycellulose in Isosaccharinsäure verwandelt wird, müßte also Milchzucker sein. Dies wäre insofern als eine merkwürdige Tatsache anzusehen, als bei der Hydrolyse der Cellulose diese Zuckerart bisher nicht beobachtet worden ist. Auch Galaktose, welche ja bei weiterer Hydrolyse des Milchzuckers entstanden sein müßte, ist dabei nicht aufgefunden worden. Wenn aber jener Umwandlung wirklich Milchzucker zugrunde liegt, dann hätten hierbei neben Isosaccharinsäure auch m- und p-Saccharinsäure aufgefunden werden müssen. Dies ist jedoch nicht der Fall.

[1]) Schwalbe, Journ. f. prakt. Chemie 1920, S. 19—47.

Es bleibt hier also noch eine weitere Unklarheit bestehen. Wahrscheinlicher ist es a priori, als die der Umwandlung zugrunde liegende Zuckerart Glukose anzunehmen. Aus dieser entsteht aber bei der Kalkbehandlung die normale Saccharinsäure. Die Feststellungen von Tollens lassen jedoch keinen Zweifel, daß die normale Säure nicht entstanden ist.

Was nun die Entstehung der Saccharinsäuren aus den Aldohexosen anbelangt, so handelt es sich hier um eine innere Umwandlung; denn die Saccharinsäuren sind mit den Hexosen isomer. Beide haben die empirische Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$.

Die Isosaccharinsäure hat die Konstitution:

$$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot C(OH)\begin{matrix} \diagup CH_2OH \\ \diagdown COOH. \end{matrix}$$

Vergleicht man die Konstitution der Metasaccharinsäure:

$$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot COOH$$

mit der der Glukose:

$$\overset{1}{C}H_2OH \cdot \overset{2}{C}HOH \cdot \overset{3}{C}HOH \cdot \overset{4}{C}HOH \cdot \overset{5}{C}HOH \cdot \overset{6}{C}\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix},$$

so kann man sich daraus die Metasaccharinsäure durch Abwanderung eines Hydroxyls an die Aldehydgruppe entstanden denken.

Saccharinsäuren sind auch, durch Klason, in den Natronzellstoffablaugen aufgefunden worden. In der Hauptsache handelt es sich hier um m-Saccharinsäure; deren Identität stellte Klason durch Überführung in Trioxyadipinsäure fest[1]).

Der Umwandlung läge hier also auch Glukose zugrunde, sei es, daß diese durch alkalische Hydrolyse der Cellulose des Holzes oder durch eine solche der Oxycellulose entstanden ist, die wiederum bei dem alkalischen Prozeß gebildet werden konnte, da damit bis zu einem gewissen Grade Oxydation verbunden ist. Andererseits soll Fichtenholz nach Klason schon Glukose als solche enthalten.

Die andere Säure, die Dioxybuttersäure, ist in der Mutterlauge der Isosaccharinsäureabscheidung enthalten. Durch Ausfällen mit Alkohol kann man sie daraus gewinnen.

Zufolge ihres Verhaltens gab Tollens ihr die Formel:

$$CH_3 \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH \text{ (I) bezw. } \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2OH \end{matrix}\!\!>\!C(OH) \cdot COOH \text{ (II).}$$

Vergleicht man die Formel II mit der der Isosaccharinsäure, so ist eine gewisse Ähnlichkeit vorhanden, indem deren Rest:

$$-CH_2 \cdot C(OH)\begin{matrix} \diagup CH_2OH \\ \diagdown COOH \end{matrix}$$

dieselbe Konfiguration aufweist wie die der Iso-Dioxybuttersäure (II). Es ist also wahrscheinlich, daß die Dioxybuttersäure durch weiteren Zerfall der Isosaccharinsäure entstanden ist. Von Nef ist sie aus Aldohexosen erhalten worden[2]).

---

[1]) Klason, Hauptversammlungsbericht d. Vereins der Zellstoff- u. Papierchemiker 1909, S. 84.

[2]) Nef: Annalen **357**, 1907, S. 301. Vergl. auch Meisenheimer, Berichte **41**, 1908, S. 1009 und Kiliani, Berichte **44**, 1911, S. 109.

Bevor das allgemeine Bild abgeschlossen wird, welches von der Oxycellulose entworfen wurde, sei noch zweier Reaktionen gedacht, die für die Oxycellulose als charakteristisch betrachtet werden. Diese sind:

a) Die Reaktion mit Schiffschem Reagens und

b) Die Abspaltung von Furfurol bei der Erhitzung mit verdünnter Salzsäure.

Was die erste Reaktion anbelangt, so versteht man unter Schiffschem Reagens eine durch schweflige Säure entfärbte wässerige Lösung von reinem Rosanilin; man bezeichnet diese entfärbte Lösung auch als fuchsinschweflige Säure. In Gegenwart von Aldehyden kehrt die Farbe der Rosanilins wieder.

Da das Schiffsche Reagenz somit ein typisches Reagens auf Aldehyde darstellt, so sollte auch Oxycellulose, sofern diese ein Aldehyd ist, diese Reaktion zeigen.

In der Tat bringen alle Oxycellulosepräparate von genügend hohem Oxydationsgrad die rotviolette Färbung in der fuchsinschwefligen Säure wieder hervor, während Cellulose selbst ohne Einwirkung bleibt.

Die Furfurolabspaltung ist an sich zunächst eine typische Reaktion der Pentosen. Diese gehen unter Abspaltung von 3 Molekülen Wasser quantitativ in Furfurol über:

$$C_5H_{10}O_5 - 3H_2O = C_5H_4O_2 \text{ oder }$$

```
CH=====CH
‖      ‖      H
CH     C · C ⁄
  \   /       ⟍
    O          O
```

Da andererseits die Pentosen durch Hydrolyse aus ihren anhydridischen Muttersubstanzen, den hochmolekularen Pentosanen entstehen:

$$C_5H_8O_4 + H_2O = C_5H_{10}O_5,$$

so ist die Furfurolbildung auch gleichzeitig eine Reaktion auf Pentosane, ja sie dient auch zu deren quantitativen Bestimmung.

Zu diesem Zweck versetzt man das wässerige Furfuroldestillat mit einer Lösung von Phlorogluzin in konzentrierter Salzsäure. Es bildet sich ein grünschwarzer Niederschlag, der ein Kondensationsprodukt aus Furfurol und Phlorogluzin darstellt. Aus dem Gewicht dieses Furfurolphlorogluzids läßt sich die Menge gebildeten Furfurols und aus diesem der Gehalt des untersuchten Materials an Pentose oder an Pentosan berechnen. Auch andre Bestimmungsmethoden können angewendet werden[1]).

---

[1]) Vergl. hierzu: Heuser in Schwalbe u. Mitarbeiter Die chemische Untersuchung pflanzlicher Rohstoffe. (Schrift des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker) Verlag der Papierzeitung, Berlin 1920.

Das Pentosan[1]) ist ein amorpher, hochmolekularer Körper, dessen Molekulargewicht noch unbekannt ist. Seine empirische Zusammensetzung ist $C_5H_8O_4$. Es ist in Alkalien löslich und daraus mit Alkohol und Säuren wieder fällbar. Auch Metallsalze und Kombinationen wie die Fehlingsche Lösung fällen das Pentosan aus alkalischer Lösung aus, im letzten Falle z. B. als Kupfer-Pentosanverbindung. Durch Behandlung mit Salzsäure wird das Kupfer entfernt.

Das Pentosan läßt sich azetylieren und nitrieren, enthält also Hydroxylgruppen; dagegegen besitzt es kein Reduktionsvermögen, also keine Aldehydgruppen.

Das Pentosan tritt in isomeren Formen auf, z. B. als Xylan, welches bei der Hydrolyse Xylose und als Araban, welches hierbei Arabinose ergibt. Man spricht also von Pentosanen.

Möglicherweise sind die Pentosane in den Pflanzen aus Cellulose entstanden. Bei der Keimung hat Tollens die Bildung von Pentosan aus Stärke beobachtet. Da die Keimung ein Oxydationsprozeß ist, so formuliert Tollens den Vorgang durch die Gleichung:

$$C_6H_{10}O_5 + 2O = C_5H_8O_4 + CO_2 + H_2O.$$

Während nun die Pentosen als solche nur vereinzelt im Pflanzenreich vorkommen, finden sich die Pentosane in allen Pflanzen in größerer oder kleinerer Menge. Eine Ausnahme macht offenbar die Baumwolle, insofern, als darin das Pentosan nicht als solches vorkommt, sondern als Bestandteil des Pektins. Bei der Hydrolyse wird das Pektin zerlegt, das Pentosan aber in derselben Weise wie in anderen Pflanzen abgebaut. So kommt es, daß auch Baumwolle bei der Destillation mit verd. Salzsäure Furfurol liefert. Diese Mengen sind jedoch sehr klein; sie bleiben unter 1 %. Dagegen steigt der Gehalt anderer Pflanzen an Pentosan bis auf 26 % und mehr. Diese Zahlen werden z. B. erreicht beim Getreidestroh (Weizen, Roggen). Bedeutend ist auch der Gehalt der Laubhölzer (Birke: 23,60 %), während sich in den Nadelhölzern weniger findet. Deren Gehalt beträgt im allgemeinen nur 5—6 %. Das mit verd. Alkalien aus den Pflanzen ausziehbare rohe Pentosan wird als Holzgummi bezeichnet.

Was nun die im Vergleich zur reinen Baumwollcellulose gesteigerte Furfurolabspaltung der Oxycellulose anbelangt, so ergibt die Durchsicht der Litteratur noch keine befriedigende Gesetzmäßigkeit, denn eine Reihe von Oxycellulosepräparaten zeigt zwar diese erhöhte Furfurolbildung, bei einigen anderen aber bleibt sie wieder aus.

In der Tat aber ist bei den meisten Oxycellulosepräparaten eine größere Furfurolabspaltung als bei reiner Cellulose beobachtet worden, wie folgende Tabelle zeigt:

---

[1]) Vergl. hierzu v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten, 3. Auflage 1904 Bd. I, S. 45 u. S. 116—124. ferner: Biochemisches Handlexikon Bd. II, S. 28 u. 60 u. Erg.-Bd.

Nr.	Gewinnungsverfahren	Gewonnen von	Furfurol-Ausbeute %
1	Chlorkalk	NASTJUKOFF	1,09
2	Kaliumpermanganat	ders.	1,09
3	Brom	TOLLENS und VON FABER	{ 1,40 1,85
4	60%ige Salpetersäure	dies.	2,30
5	Zweite Oxydation von 4	"	3,20
6	Kaliumchlorat und Salzsäure	VIGNON	2,11
6a	Reine Baumwollcellulose	ders.	1,80
7	Chromsäure	"	3,50
8	desgl.	CROSS, BEVAN und BEADLE	4,10
9	Chromsäure, doppelte Menge wie bei 8	dies.	6,30
10	Chromsäure, dreifache Menge wie bei 8	"	8,20
11	Kaliumpermanganat	ZANOTTI	1,90
12	Kaliumchlorat und Salzsäure	ders.	0,80
13	Chromsäure	"	3,05

Aus den Zahlen ersieht man, daß, wenn man die Furfurolausbeute aus reiner Cellulose mit einem Wert unter 1% annimmt — der Wert von Vignon unter Nr. 6a stellt sicher einen anormalen Wert dar — die Oxycellulose, gleichgültig nach welchem Verfahren sie gewonnen wurde, in allen Fällen außer einem (Nr. 12) mehr Furfurol abspaltet. Ferner ergibt ein Vergleich der Zahlen, daß rein oder vorwiegend oxydierend wirkende Mittel, wie Chlorkalk, Kaliumpermanganat und Brom, die niedrigsten Furfurolwerte hervorbringen, während die gleichzeitig auch hydrolysierenden Reagentien, wie Kaliumchlorat in Verbindung mit Salzsäure, Salpetersäure und Chromsäure wesentlich größere Mengen entstehen lassen. Die höchsten Werte werden mit Chromsäure (Kaliumbichromat und Schwefelsäure) erreicht.

Endlich ist auch eine Steigerung der Furfurolausbeute in dem Maße, als der Oxydationsgrad der Cellulose zunimmt, unverkennbar; so bei der Einwirkung der Salpetersäure (Nr. 4 und 5) und insbesondere wiederum bei der von Chromsäure (Nr. 8, 9 und 10)[1].

Zur Erklärung der Mehrausbeute an Furfurol aus Oxycellulose einerseits und der weiteren Zunahme bei gesteigerter Oxydation andrerseits scheint der Umstand von Bedeutung zu sein,

[1]) Eine solche Steigerung wurde auch von König und Hühn beobachtet. Bestimmung der Cellulose in Holzarten usw. Berlin, Verlag für Textilindustrie 1912.

daß da, wo mit der Oxydation eine Hydrolyse einhergeht, die Furfurolwerte besonders hoch sind. Dies läßt darauf schließen, daß die Ursache erhöhter Furfurolausbeute überhaupt in einer Hydrolyse zu suchen ist. Diese führt einerseits zu Glukose (aus Cellulose und Oxycellulose), andrerseits zu Produkten von geringerem Molekulargewicht als dem der Hexosen (aus den oxydierten Glukoseresten der Oxycellulose). Aus Glukose aber könnte im weiteren Verlauf der Oxydation Glukoronsäure entstehen, die, wie Tollens und Lefèvre[1]) gezeigt haben, bei der Erhitzung mit verdünnter Salzsäure über Pentose in Furfurol und Kohlendioxyd zerfällt:

$$1.\quad COOH \cdot CHOH \cdot (CHOH)_3 \cdot C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix} \text{ Glukoronsäure} =$$

$$CO_2 + CH_2OH \cdot (CHOH)_3 \cdot C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix} \text{ Xylose.}$$

$$2.\quad CH_2OH \cdot (CHOH)_3 \cdot C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix} = 3H_2O + C_5H_4O_2 \text{ Furfurol.}$$

Die primäre Bildung von Glukoronsäure würde auch die Tatsache erklären, daß die Furfurolabspaltung bei gesteigerter Oxydation zunimmt.

Ob diese Hypothese durch die Tatsachen bestätigt wird, kann natürlich nur die experimentelle Untersuchung lehren.

In diesem Falle würde also, wenn auch auf Umwegen, in der Tat Furfurol und zwar auch aus pentosanfreier Oxycellulose abgespalten werden können.

Ob die aus Oxycellulose abgespaltene Substanz nun aber auch wirklich Furfurol ist, steht noch nicht einwandfrei fest. Die Umwandlung der primär gebildeten Glukose kann sich nämlich auch noch in anderer Weise vollziehen.

Es ist bekannt, daß Hexosen ganz allgemein bei der Erhitzung mit Salzsäure Lävulinsäure und Ameisensäure geben. Die Bildung dieser Säuren aber geht über das Zwischenprodukt Oxymethylfurfurol:

$$1.\quad CH_2OH \cdot \underset{\displaystyle CHOH}{\overset{\displaystyle CHOH}{|}} \!\!-\!\!-\!\! \underset{\displaystyle CHOH \cdot C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix}}{\overset{\displaystyle CHOH}{|}} = 3H_2O + (CH_2OH)\cdot C\begin{smallmatrix} CH = CH \\ \| \quad\quad \| \\ \diagdown O \diagup \end{smallmatrix}C \cdot C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix}$$

ω-Oxymethylfurfurol

$$2.\quad (CH_2OH)\cdot C\begin{smallmatrix} CH = CH \\ \| \quad\quad \| \\ \diagdown O \diagup \end{smallmatrix}C \cdot C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix} + 2H_2O = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH + HCOOH.$$

Lävulinsäure.

[1]) Tollens und Lefèvre, Berichte 40, 4519.

Dieser Prozeß könnte in seinem ersten Stadium auch bei der zum Zwecke der Furfurolabspaltung vorgenommenen Salzsäuredestilation der Glukose enthaltenden Oxycellulose vor sich gehen. Das gebildete Oxymethylfurfurol aber bildet mit Phlorogluzin ebenfalls ein Kondensationsprodukt, so daß dieses Oxymethylfurfurolphlorogluzid irrtümlich für Furfurolphlorogluzid angesehen würde. Eine experimentelle Nachprüfung dieser Hypothese durch Heuser und Stöckigt[1]) macht sie jedoch unwahrscheinlich. Denn das Öl, welches aus einer mittels Chromsäure bereiteten Oxycellulose isoliert worden ist, ergab mit Phenylhydrazin ein Hydrazon, dessen Schmelzpunkt nahe dem des Furfurolphenylhydrazons (98°) liegt, während das Phenylhydrazon des Oxymethylfurfurols erst bei 140° schmilzt.

Ist die abgespaltene Substanz also, wie es hiernach scheint, wirklich Furfurol, so muß entweder bei der Destillation mit Salzsäure gemäß der ersten Hypothese oder aber bei der Oxydation selbst jene Verringerung der Kohlenstoffanzahl von 6 auf 5 stattgefunden haben, welche die Bildung von Furfurol überhaupt erst ermöglicht.

Oben wurde bereits darauf hingewiesen, daß als Ursache der Furfurolabspaltung die Hydrolyse in erster Linie in Frage kommen könne. Tatsächlich zeigen ja auch die mit nicht hydrolysierend wirkenden Mitteln gewonnenen Präparate wesentlich geringere Furfurolwerte. Diese aber mögen darauf zurückzuführen sein, daß es kein Oxydationsmittel gibt, welches nicht doch, sei es unmittelbar oder mittelbar, bis zu einem gewissen Grade auch hydrolysierende Wirkung entfaltete[2]). So wäre die Furfurolbildung nur auf Nebenreaktionen zurückzuführen und sie wäre im eigentlichen Sinne kein Charakteristikum der Oxycellulose.

Eine Bestätigung jener Auffassung, welche als Ursache für die erhöhte Furfurolausbeute die Hydrolyse ansieht, kann in dem Verhalten der von Pentosanen und anderen Verunreinigungen annähernd befreiten Weizenstroh-Cellulose gesehen werden. Wird diese nämlich, wie Heuser und Haug[3]) gezeigt haben, durch Behandlung mit Chlorkalk in Oxycellulose übergeführt, so spaltet diese Oxycellulose keineswegs mehr Furfurol ab als die ursprüngliche Cellulose; auch steigt die Furfurolausbeute nicht, wenn die Oxycellulose erneuter Oxydation unterworfen wird.

---

[1]) Noch nicht veröffentlicht.

[2]) Schwalbe teilt neuerdings mit (Journ. f. prakt. Chem. a. a. O.), daß nur die mit Chromsäure bereitete Oxycellulose mehr Furfurol abspaltet als reine Cellulose.

[3]) Heuser und Haug, Ztschr. f. angew. Chemie 1918, S. 99, 103, 166 und 172.

Zu den Feststellungen, welche bezüglich erhöhter Furfurolausbeute bei Zellstoffen gemacht worden sind, muß noch bemerkt werden, daß durch die üblichen Aufschließungsverfahren für Holz, Stroh und dergl. nur immer ein Teil der Pentosane aus diesen Rohstoffen entfernt wird, so daß also alle Zellstoffe noch pentosanhaltig sind. Bei den aus diesen gewonnenen Oxycellulosepräparaten wird die Furfurolabspaltung somit in erster Linie auf den Pentosangehalt der Zellstoffe zurückzuführen sein. Andererseits wird der Pentosangehalt die Auffindung irgend einer anderen Quelle für die Furfurolbildung erschweren.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß das Vorkommen der von Cross und Bevan angenommenen furfurolhaltigen Körper, der sogen. Furoide im Getreidestroh durch die erwähnten Arbeiten von Heuser und Haug gegenstandslos geworden sind. Die von Cross und Bevan festgestellte Furfurolabspaltung ist lediglich auf das in ihrem Ausgangsmaterial noch vorhanden gewesene Pentosan zurückzuführen.

Eine Anreicherung an Oxycellulose kann man dadurch erzielen, daß man die rohe, also noch Cellulose enthaltende Oxycellulose, wie oben bereits erwähnt, in Natronlauge löst und aus dem Filtrat des Ungelösten die Oxycellulose mit verd. Mineralsäure ausfällt. Die so gewonnenen Produkte geben dann naturgemäß größere Furfurolausbeute als die Rohprodukte, was aus der nächsten Tabelle ersichtlich ist:

Nr.	Art der Gewinnung	Gewonnen von	Art des Präparates	Furfurol-Ausbeute %
1	Kaliumchlorat	VIGNON	Gefällte Oxycellulose:	4,35
2	"	"	Cellulose-Rückstand:	0,86
3	"	"	In Lösung blieben:	1,10
4	Chromsäure	"	Gefällte Oxycellulose:	5,11
5	"	"	Cellulose-Rückstand:	0,76
6	"	"	In Lösung blieben:	1,54

Hinsichtlich des Verhaltens der verschiedenen Oxycellulosepräparate gegen verdünnte Alkalien und Ammoniak noch zwischen α-, β- und γ-Oxycellulose zu unterscheiden, scheint mir nicht zur weiteren Klarstellung der Natur der Oxycellulose beizutragen.

Nach dieser Einteilung[1]) sind:

α-Oxycellulosen in verd. Alkalien und Ammoniak unlöslich
β-Oxycellulosen " " " " " löslich
γ-Oxycellulosen " " " " " löslich, außerdem aber, in feuchtem Zustande, auch in Wasser löslich.

Wir haben nun noch kurz ein Wort über die äußeren Eigenschaften der Oxycellulose zu sagen:

[1]) Nastjukoff: Berichte 34, 1901, S. 719 und 3589.

scheinungen. Auch hierbei wird vermutlich ein Peroxyd der Oxycellulose vorübergehend gebildet.

Was die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Cellulose anbelangt, so führt 3%ige Lösung die Cellulose in Oxycellulose über, wenn die Einwirkung längere Zeit dauert.

Lebhafter geht die Bildung von Oxycellulose vor sich, wenn man stärkere Wasserstoffsuperoxydlösungen verwendet, z. B. solche von 28—50%, und wenn man, wie Bumcke und Wolffenstein[1]) dies getan haben, solche Lösungen sehr lange Zeit (z. B. 60 Tage) auf Cellulose einwirken läßt.

Die genannten Verfasser geben dem Reaktionsprodukt den sonderbaren Namen „Hydralcellulose“[2]). Das Produkt zeigt nämlich dasselbe Verhalten wie Oxycellulose, also hohes Reduktionsvermögen, Löslichkeit in Alkalien usw. Es besteht somit kein zwingender Grund, das Produkt mit einem neuen Namen zu belegen, zumal nicht mit einem, der immer mit Hydratcellulose verwechselt wird. Übrigens ist die Ansicht, daß es sich bei der Hydralcellulose um nichts anderes als um Oxycellulose handelt, auch schon von Tollens, von Ost und neuerdings von Schwalbe und Bay[3]), bestätigt worden.

Die Oxydation von Cellulose mit hochprozentigem Wasserstoffsuperoxyd, sogen. Perhydrol[4]), geht über Oxycellulose hinaus, wenn die Oxydation in Gegenwart eines Katalysators, z. B. von Eisenchlorid vorgenommen wird. Ein Tropfen Perhydrol in Verbindung mit einem Körnchen Eisenchlorid bringt auf Filtrierpapier Entzündung und lebhafte Reaktion hervor, insbesondere, wenn man das Papier erhitzt.

Auch andere Salze wirken als Katalysatoren. Werden Metalloxyde verwendet, so kommt noch eine andere Wirkung hinzu, nämlich die der Sauerstoffübertragung. Diese Wirkung zeigen Metalloxyde auf Cellulose auch schon ohne weitere Zusätze. So werden alle Pflanzenfasern durch Rostbildung angegriffen. Davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man die Rostflecken mit Oxalsäure oder Salzsäure entfernt (und die Säuren mit Wasser gut auswäscht). Die Flecken zeigen, besonders nach dem alkalischen Waschen, eine mürbe gewordene Faser. Das Eisenoxyd wirkt hier sauerstoffübertragend auf die Cellulose, so daß Oxycellulose entsteht.

---

[1]) Bumcke und Wolffenstein, Berichte 32, 1899, S. 2493.

[2]) Nicht „Hydratcellulose“.

[3]) Bay, Dissertation Gießen 1912.

[4]) Von E. Merck in Darmstadt.

Mit 60%igem Wasserstoffsuperoxyd geht Cellulose in Lösung, wobei weitgehende Zersetzung eintritt[1]).

Während die erwähnten Einwirkungen sich für eine präparative Darstellung von Oxycellulose nicht eignen, ist dies der Fall bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Cellulose.

Nach dem Verfahren von Nastjukoff[2]) gibt man zu Filtrierpapier, zunächst in der Kälte, 1%ige Kaliumpermanganatlösung nach und nach hinzu, entfernt daß gebildete Mangansuperoxyd mittels schwefliger Säure und wiederholt diese Operation ein- oder zweimal, unter Erwärmen. Die entstandene Oxycellulose kann in Natronlauge gelöst und mit Schwefel- oder Salzsäure wieder ausgefällt werden. Die Ausbeute soll dann 40% der angewandten Cellulose betragen.

In alkalischer Lösung wirkt Permanganat weit heftiger auf Cellulose ein; dies geht daraus hervor, daß neben Oxycellulose auch weitere Oxydationsprodukte wie Oxalsäure und Kohlendioxyd auftreten. Deshalb ist dieses Verfahren (von Cross und Bevan) nicht sehr geeignet, um Oxycellulose darzustellen.

Als eine besondere Art der Oxydation ist die Einwirkung von Natronlauge auf Cellulose in Gegenwart von Luftsauerstoff anzusehen. Daß es sich um eine Oxydation handelt, ist schon erwähnt worden. Ihre Wirkungen sind seit langer Zeit aus der Praxis der Bleicherei in der Textilindustrie bekannt; entstehen doch z. B. beim Bäuchen der Rohbaumwolle, d. h. beim Erhitzen mit Natron- oder Sodalauge, falls die Luft hinzutreten kann, braune Flecken, unter denen das Gewebe mürbe geworden ist. Diese geschädigten Gewebsteile zeigen dann alle Reaktionen der Oxycellulose.

In stärkerem Maße entsteht diese, wenn man Cellulose, z. B. Baumwollwatte, in offener Schale mit starker, z. B. 30%iger Natronlauge längere Zeit erhitzt[3]) oder die „Hydralcellulose“ mit der 10fachen Menge 10%iger Natronlauge aufkocht. Hierbei aber geht der größte Teil der gebildeten Oxycellulose in Lösung, und eine nicht reduzierende, jedenfalls nicht oxydierte Cellulose bleibt zurück.

Es findet also derselbe Vorgang statt, als ob Oxycellulose (oder „Hydralcellulose“) mit Natronlauge behandelt wird: nur der oxydierte Anteil geht in Lösung, während die unveränderte Cellulose zurückbleibt. Wir sahen oben, daß sich die Oxycellulose aus der alkalischen Lösung mit Säuren wieder ausfällen läßt und daß das

---

[1]) Bamberger und Nußbaum, Monatshefte f. Chemie 1920, S. 411.

[2]) Nastjukoff, Berichte 33, 1900, S. 2237.

[3]) Bumcke und Wolffenstein, Berichte 32, 1899, S. 2501.

ausgefällte Produkt noch dasselbe Reduktionsvermögen wie das Ausgangsprodukt besitzt. Um so merkwürdiger erscheint deshalb zunächst die Feststellung, daß auch das Fällungsprodukt, welches aus der Lösung, nach dem Kochen der Cellulose mit Natronlauge in offener Schale, erhalten wurde, kein Reduktionsvermögen mehr besitzt. Daraus muß man schließen, daß die Aldehydgruppen der Oxycellulose verschwunden sind. Eine Erklärung hierfür ist nach zwei Richtungen hin denkbar:

Zunächst können die Aldehydgruppen der intermediär gebildeten Oxycellulose durch weitere Oxydation in Carboxylgruppen übergegangen sein, womit folgerichtig die zweite Oxydationsstufe des Alkohols Cellulose erreicht worden wäre.

Diese Erklärung nehmen Bumcke und Wolffenstein in Anspruch, allerdings nur insofern, als sie das nicht mehr reduzierende Produkt, welches übrigens in kolloider Form aus der Fällung hervorgeht, als eine Säure ansprechen und es demgemäß „Acidcellulose“ nennen. Als Beweis für den Säurecharakter dient ihnen die Feststellung, daß eine Lösung von Phenolphthalein in verdünnter Natronlauge durch die Azidcellulose entfärbt wird. Da diese Feststellung die einzige bleibt, so ist der Beweis durchaus nicht überzeugend.

Aber auch die Deutung jener Feststellung steht auf unsicherem Boden, wenn man bedenkt, wie schwer es ist, die zum Fällen benutzten Säuren (z. B. Schwefel- oder Salzsäure) aus kolloiden Fällungsprodukten zu entfernen. Auch wenn durch sehr reichliches Auswaschen im letzten Waschwasser keine Spur von Säure mehr nachzuweisen ist, kann das Fällungsprodukt noch erhebliche Mengen Säure einschließen: Zerdrückt man eine Probe der Substanz auf blauem Lackmuspapier oder in einer kleinen Menge geröteter Phenolphthaleinlösung, so wird deutlich saure Reaktion angezeigt.

Dafür daß diese Erscheinung auch bei der Untersuchung der Azidcellulose möglicherweise übersehen worden ist, spricht die Tatsache, daß die Azidcellulose trotz sehr langen Auswaschens noch einen sehr hohen Gehalt an anorganischen Salzen besaß (3,05 % Asche). Erfahrungsgemäß aber geht mit dem Gehalt an Salzen ein solcher an Säure parallel, d. h. man kann im allgemeinen annehmen, daß, solange der Salzgehalt der kolloiden Cellulosederivate nicht auf unter 1 % gebracht wurde, auch noch Säure vorhanden ist.

Andererseits kann der Verlust des Reduktionsvermögens jenes Fällungsproduktes in der Weise zustande gekommen sein, daß die Aldehydgruppen der zuerst gebildeten Oxycellulose durch die längere Einwirkung der starken Natronlauge zerstört worden sind. Erinnert man sich, daß dieser Vorgang bei anderen Aldehydkörpern, z. B. den Zuckerarten, leicht eintritt, so wird diese Erklärung eher

befriedigen als die Annahme einer Säure. Diese könnte nur durch den analytischen Nachweis der Carboxylgruppe erhärtet werden.

Die Oxycellulose wäre dann einer weitgehenden alkalischen Hydrolyse, einer Depolymerisation, anheimgefallen. Dafür spricht die Leichtigkeit, mit der die Azidcellulose der sauren Hydrolyse zugänglich ist: Schon durch Stehenlassen in kalter konzentrierter Salzsäure, worin sie sich übrigens leicht auflöst, kehrt das Reduktionsvermögen in beträchtlichem Grade wieder, ein Zeichen daß der Abbau schon bis zur Glukose gelangt ist.

Die „Azidcellulose" bleibt deshalb einstweilen noch problematisch.

Noch viel weniger aber kann der Name „Azidcellulose" Geltung haben für zwei andere Cellulosederivate, für welche er einerseits von Dietz, andererseits von Ekström in Anspruch genommen wird.

Nach Dietz soll Azidcellulose bei der Einwirkung von Ammoniumpersulfat, also bei Gelegenheit der Bildung des Celluloseperoyds, aus Cellulose erhalten werden[1]). Doch bleibt der Nachweis des Produktes als Säure hier ebenso dürftig wie oben.

Ekström aber stellte die vermeintliche Azidcellulose her durch Auflösen von Cellulose in kalter 70%iger Schwefelsäure und Wiederausfällen mit Wasser[2]). Es leuchtet ohne weiteres ein, daß auf diesem völlig anderen Wege auch ein völlig anderes Produkt erzielt wird, als durch die oxydierende Behandlung mit kochender Natronlauge.

Das Ekströmsche Produkt ist offenbar nichts anderes als eine nur physikalisch veränderte, eine mercerisierte Cellulose, wie sie ja auch auf diesem Wege erhalten werden kann, während etwa weiter abgebaute Teile in Lösung gingen.

Fassen wir die genannten Prozesse als solche der Oxydation auf, so ist dies noch vielmehr der Fall beim Schmelzen der Cellulose mit festem Natron oder Kali in Gegenwart von Luftsauerstoff: Bei diesem Prozess entstehen große Mengen Oxalsäure, weshalb der Vorgang auch zur technischen Gewinnung der Oxalsäure ausgebaut worden ist. Zu diesem Zweck geht man nicht von der teuren Baumwolle aus, sondern von anderen billigeren, cellulosehaltigen Rohstoffen, von Abfallprodukten wie z. B. von Sägemehl. Als Nebenprodukte bei der Oxalsäurebildung treten auf: Essigsäure und insbesondere Wasserstoff.

Die Wasserstoffbildung weist darauf hin, daß ein Zwischenprodukt gebildet wird, das durch Abspaltung von Wasserstoff in Oxalsäure übergeht. Dies ist die Ameisensäure, (bezw. ameisen-

---

[1]) Dietz, Chem.-Ztg. **31**, 1907, S. 844 u. 857.

[2]) Ekström, D. R. P. 193112 u. 207354 Kl. 89i.

saures Natrium oder Kalium). Wird dieses erhitzt, so spaltet es in der Tat Wasserstoff ab und geht in Oxalsäure über:

$$2\,H\cdot COO\cdot Na = H_2 + \begin{array}{l} COO\,Na \\ | \\ COO\,Na \end{array}$$

Auf Grund dieser Erkenntnis geht man heutzutage zur technischen Gewinnung von Oxalsäure auch direkt von den Formiaten aus; diese kann man auf andere Weise billig erhalten.

Vermutlich kommt die Bildung von Ameisensäure durch eine Oxydation von $-CH_2OH$- und CHOH-Gruppen der Cellulose über die Aldehydgruppen zu Carboxylgruppen zustande. Wir müssen deshalb den gesamten Prozeß der Oxalsäurebildung in zwei Teile zerlegen: Der erste ist die Oxydation bis zur Ameisensäure, der zweite die Abspaltung von Wasserstoff.

Eine geeignete Methode, um aus Baumwolle im Laboratorium Oxalsäure herzustellen, gibt von Hedenström an[1]). Danach wird Baumwolle mit dem 4-fachen Gewicht Ätzkali und dem 7-fachen Volumen Wasser langsam auf 280° erhitzt. Dies scheint die Temperatur zu sein, bei der die Reaktion hauptsächlich vor sich geht. Die Reaktion ist beendet, wenn die Wasserstoffentwicklung aufgehört hat. — Das entstandene oxalsaure Kalium laugt man mit Wasser aus und zerlegt es mit verdünnter Schwefelsäure; aus der eingedampften, von Kaliumsulfat befreiten Lösung läßt man die Oxalsäure auskristallisieren. So soll man 124% Ausbeute erhalten.

Wir kommen nun zu denjenigen Entstehungsmöglichkeiten für Oxycellulose und Methoden zu ihrer Darstellung, bei denen nicht mehr reine oder fast ausschließliche Oxydationsmittel, sondern solche verwendet werden, die neben der Oxydationswirkung entweder nur schwach oder aber ausgesprochen hydrolysierend auf die Cellulose einwirken. Bei diesen letzten wird von den Reaktionsprodukten als von Oxycellulose kaum noch gesprochen werden können.

Als schwach hydrolysierend wirkende Oxydationsmittel sind in diesem Zusammenhang anzusehen: die Halogene Chlor und Brom und die unterchlorige Säure.

Was das Chlor anbelangt, so liegen die hierher gehörenden Untersuchungen schon weit zurück. Die erste Aufklärung verdanken wir Kolb (1868) und Witz (1882). Später haben sich mit dem Gegenstand beschäftigt: Girard, Cross und Bevan und in neuerer Zeit Schwalbe u. a.

Bekanntlich ist die Einwirkung des Chlors in Gegenwart von Feuchtigkeit ein Oxydationsprozeß, indem die Reaktion in dieser Weise verläuft: $2\,Cl + H_2O = 2\,HCl + O$.

---

[1]) v. Hedenström, Chem.-Ztg. 1911, S. 853.

Hierbei entsteht neben Sauerstoff Salzsäure, und diese ruft eine Hydrolyse der Cellulose hervor, wenn sie Gelegenheit hat, längere Zeit einzuwirken. So ist das Chlor gleichzeitig oxydierend und hydrolysierend wirksam. Man schließt aus dieser Auffassung, daß trockenes Chlor keine Oxydation hervorruft.

Bei nicht zu langer Einwirkung von Chlor auf feuchte Cellulose findet jedoch eine nur geringe Oxydation statt.

Diese wird kaum merklich, wenn die Cellulose von anderen, leichter oxydierbaren Stoffen umhüllt oder begleitet ist, z. B. von Pektin in der Baumwolle oder von Lignin im Holz, Stroh u. dergl. Bei vorsichtiger Operation werden dann nur diese begleitenden Stoffe durch Chlor angegriffen. Jedoch äußert sich dieser Angriff dann nicht nur in einer Oxydation; z. T. findet auch eine Chlorierung statt. Bei der Einwirkung von Chlor auf Holz z. B. bildet sich, wie Cross und Bevan festgestellt und später Heuser und Sieber[1]) näher studiert haben, eine Lignin-Chlor-Verbindung: das sogen. Ligninchlorid. Dieses ist in verdünnter Natronlauge oder Natriumsulfitlösung löslich und kann so aus der Fasermasse entfernt werden. Als Rückstand erhält man reine, nicht oxydierte Cellulose. Dieses Verfahren der Chlorierung kann man somit benutzen, um den Cellulosegehalt in Holz, Stroh, Jute und auch in der Baumwolle usw. zu bestimmen, und man kann sagen, daß diese Methode von allen bisher vorgeschlagenen die beste ist, da alle anderen Methoden die Cellulose mehr oder weniger stark angreifen.

Bei der Chlorierung des Lignins entsteht ebenfalls Salzsäure; da man aber in der Kälte arbeitet und nach jedesmaliger Chlorierung, wofür immer nur eine halbe Stunde vorgesehen ist, die Salzsäure durch Anwendung von Natronlauge oder Natriumsulfitlösung neutralisiert, so tritt auch keine Hydrolyse der Cellulose ein.

Es sei hierbei gleich erwähnt, daß die so z. B. aus Holz und Stroh abgeschiedene Cellulose noch Pentosan enthält; denn dieses wird nur zu einem geringen Teile chloriert und entfernt[2]).

Man muß deshalb in der durch Chlorierung abgeschiedenen Cellulose stets noch den Pentosangehalt bestimmen und in Abzug bringen, um Werte für Cellulose allein zu erhalten. Damit der Charakter der Präparate von vornherein schon jeden Zweifel ausschließt, habe ich vorgeschlagen, die noch pentosanhaltige Cellulose als „Rohcellulose", den Wert für pentosanfreie Cellulose jedoch als „Reincellulose" zu bezeichnen[3]).

Bei längerer Einwirkung von Chlor auf feuchte Cellulose tritt merkliche Oxydation ein und, wenn man nicht dafür sorgt, daß die gebildete Salzsäure jeweils entfernt wird, auch erhebliche Hydrolyse.

Man ersieht daraus, ein wie gefährliches Bleichmittel das Chlor unter Umständen ist, sei es, daß es bei der Wäsche des Haushaltes oder bei der technischen Bleiche von Textilstoffen, in der Lumpenpapierfabrikation zum Bleichen

---

[1]) Heuser und Sieber, Zeitschrift f. angew. Chemie 1913, S. 801.

[2]) Heuser und Haug, ebenda 1918, S. 99 und Fortsetzungen.

[3]) Heuser und Blasweiler, Papierzeitung 1918, S. 593 u. 631.

der mit Kalk gekochten Lumpen oder zur Bleiche von Zellstoff verwendet wird. Unvorsichtige Hände können manchen Schaden anrichten.

Die Einwirkung des Chlors auf feuchte Cellulose wird erheblich verstärkt durch Temperaturerhöhung und, wie dies aus vielen Reaktionen des Chlors bereits bekannt ist, durch den Einfluß des Sonnenlichtes.

Zur präparativen Darstellung von Oxycellulose ist das Verfahren der Chlorierung nicht besonders geeignet, weil der Prozeß zu lange dauert.

Stärker wirkt in Wasser gelöstes Chlor, Chlorwasser auf Cellulose ein, offenbar deshalb, weil die Reaktionsfähigkeit der Massen erhöht wird. Bei genügend langer Behandlung mit starkem Chlorwasser löst sich die Cellulose z. T. sogar auf, ob in Form von Oxycellulose, ist nicht bekannt; wahrscheinlich aber geht die Oxydation bis zu löslichen Abbauprodukten von kleinerem Molekulargewicht vor sich.

Setzt man die Cellulose dagegen in inkrustierter Form der Einwirkung von schwachem Chlorwasser aus, so haben wir dieselbe Erscheinung wie bei der Einwirkung des Chlorgases: zunächst werden die Inkrusten oxydiert, chloriert und entfernt. Man hat deshalb auch Chlorwasser zur Bestimmung des Cellulosegehaltes in pflanzlichen Stoffen benutzt. Offenbar aber wird die Cellulose stärker angegriffen als bei der Behandlung mit gasförmigem Chlor[1]).

Wie Chlor verhält sich im allgemeinen auch Brom, ebenso das Bromwasser[2]).

Brom wirkt in Gegenwart von Wasser wie Chlor oxydierend, da es sich in analoger Weise umsetzt:

$$2\,Br + H_2O = 2\,HBr + O.$$

Als Säure entsteht also dabei Bromwasserstoff, welcher ebenfalls hydrolysierend auf Cellulose einwirken kann. Gegen beide Halogenwasserstoffsäuren ist Cellulose sehr empfindlich.

Brom in größeren Mengen angewandt ist, wie Tollens und v. Faber[3]) gezeigt haben, zur Darstellung von Oxycellulose geeignet. Den Einfluß des hydrolysierenden Bromwasserstoffs kann man ausschalten durch Mitverwendung von Kalziumkarbonat.

---

[1]) In diesem Zusammenhang sei hingewiesen auf die vergleichende Untersuchung über den Wert der verschiedenen Cellulosebestimmungsmethoden von Renker, Verein der Zellstoff und Papierchemiker, Berlin 1910.

[2]) Dieses letzte verwendet Hugo Müller zu einer Methode der Cellulosebestimmung.

[3]) Tollens und v. Faber, Berichte **32**, 1899, S. 2592.

Zu diesem Zweck wird Cellulose, z. B. Baumwollwatte, mit Wasser angesetzt, und nach und nach mit Brom und kohlensaurem Kalzium verrührt. Nach längerem Stehen erwärmt man das Reaktionsgemisch gelinde auf dem Wasserbad, bis alles Brom verschwunden ist. Dieselbe Operation wird wiederholt. Man erhält eine breiige Masse, die mit Alkohol ausgewaschen, ein weißes Pulver in einer Ausbeute von 85—88% ergibt.

Aus dem alkalischen Filtrat der Oxycelluloseabscheidung läßt sich Zuckersäure, in Form ihres Kalziumsalzes, isolieren: $C_6H_8O_8Ca + H_2O$ oder:

$$\underbrace{COO \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COO}_{Ca}$$

Die Bildung dieser Säure läßt auf die primäre Entstehung von Traubenzucker schließen; dieser wird dann durch Brom zu der zweibasischen Zuckersäure oxydiert[1]). Die Herkunft der Glukose, ob sie durch Oxydation aus der Cellulose oder unter dem Einfluß des Kalziumkarbonats aus der Oxycellulose oder endlich zufolge einer anfänglich doch möglich gewesenen Hydrolyse durch Bromwasserstoff entstanden zu denken ist, bleibt hier wie in den früher mitgeteilten Fällen noch eine offene Frage.

Offenbar nicht oxydierend wirkt von den übrigen Halogenen das Jod, wenn es mit Cellulose in Berührung kommt.

Hierbei findet aber eine für Cellulose typische Reaktion statt, wenn sich diese Berührung in Gegenwart von konz. Schwefelsäure vollzieht: die Cellulosefaser färbt sich tiefblau. Diese charakteristische Reaktion ist wohl als der älteste Nachweis von Cellulose anzusehen. Er hat besonders bei botanischen und biochemischen Untersuchungen Bedeutung, also in Fällen, wo der bloße Augenschein für die Entscheidung nicht ausreicht, insbesondere auch bei mikroskopischen Arbeiten.

Auch mit Chlorzinkjodlösung, einer Auflösung von Jod in Chlorzinklösung, tritt eine charakteristische Färbung auf: Cellulose wird rot. Diese Reaktion benutzt man u. a. zur mikrochemischen Unterscheidung der Baumwolle von verholzten Fasern, z. B. von Holzschliff und von Holz- und Strohzellstoff: Holzschliff färbt sich mit der Lösung gelb, während die beiden andern verholzten Fasern violett werden.

Das Verhalten der Cellulose zur unterchlorigen Säure, wie sie in Form von Chlorkalk oder Alkalihypochloriten wirksam ist, hat man ebenfalls schon frühzeitig studiert, da es sich hier um den seit Jahrhunderten ausgeübten technischen Prozeß der Bleiche handelt.

Die hier gemachten Feststellungen sind in gleicher Weise für die Textilindustrie und die Papierindustrie von Bedeutung;

---

[1]) Herzfeld hat aus Glukose durch Oxydation mit Brom Zuckersäure erhalten.

dienen doch vorwiegend Chlorkalk und Alkalihypochloritlösungen zum Bleichen von Baumwolle, Garnen und Geweben und zum Bleichen von Zellstoff aus Holz, Stroh und anderen Rohstoffen der Papierfabrikation.

Daß auch die Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Cellulose ein Oxydationsprozeß ist, ersieht man aus der Reaktionsgleichung für den Zerfall dieser Säure in Gegenwart von oxydablen Stoffen: $HOCl = HCl + O$.

Für die Darstellung von Oxycellulose unter Anwendung von Natriumhypochlorit sind eine Reihe von Verfahren geeignet.

Nach Girard durchtränkt man die Cellulose, z. B. Baumwollgewebe, mit einer starken Natriumhypochloritlösung und hängt das so behandelte Gewebe dann in eine Kohlendioxyd-Atmosphäre. Das Gewebe soll hierbei fast augenblicklich seine Faserstruktur verlieren und sich in einen dicken Brei von Oxycellulose verwandeln[1]).

Hier macht also die Kohlensäure aus dem Natriumhypochlorid die unterchlorige Säure frei, welche nun ihrerseits wie oben angegeben zerfällt.

Die Bildung von Oxycellulose im Gewebe kann auch durch Chlorkalklösung hervorgerufen werden. Da wo die Kohlensäure der Luft einwirken kann, tritt die lebhafteste Oxydation ein. Diese Wirkung kann man durch Ausfärbung der Gewebestreifen mit Methylenblaulösung kenntlich machen. Auch die Gelbfärbung der Oxycellulose mit Alkalien kann man an diesem Gewebestreifen zeigen, wenn man sie z. B. in kochende 5%ige Sodalösung eintaucht.

Zur Darstellung von Oxycellulose mittels Chlorkalk läßt man nach Nastjukoff[2]) Filtrierpapier in Chlorkalklösung längere Zeit liegen, nimmt es dann heraus und setzt es wieder längere Zeit der Luft aus. Das Verfahren wird dann wiederholt. Die so erhaltene breiige Masse wäscht man mit Wasser und verdünnter Essigsäure aus. Zur Reinigung kann man die Oxycellulose in Natronlauge auflösen und mit Säuren wieder ausfällen[3]).

Auch auf indirektem Wege kann die unterchlorige Säure zur Einwirkung kommen, z. B. in der Weise, daß man nach Oertel[4]) durch die in einem neutralen Chlorkaliumbade suspendierte Cellulose den elektrischen Strom leitet.

Bei der Elektrolyse von Chlorkalium bilden sich bekanntlich zunächst und zwar an der Kathode Wasserstoff und Kaliumhydroxyd, an der Anode Chlor. Diese Produkte kann man für sich gewinnen, wenn man Anoden- und Kathodenraum durch eine Zwischenwand, ein Diaphragma, trennt. Läßt man aber das Diaphragma fort, so vermischen sich infolge der Bewegung der Flüssigkeit durch die Gase

---

[1]) Schwalbe, Zeitschrift f. angew. Chemie 1907, S. 2171.

[2]) Nastjukoff, Berichte **33**, 1900, S. 2237 u. **34**, 1901, S. 720.

[3]) Abänderung des Verfahrens durch Bay, Dissertation Gießen 1913, S. 44.

[4]) Oertel, Dissertation Hannover 1912.

Kaliumhydroxyd und Chlor, und es entsteht Kaliumhypochlorit und Wasserstoff. ($KOH + Cl = KOCl + H$). Doch befindet sich das Kaliumhydroxyd stets im Überschuß.

Die elektrolytische Darstellung von Oxycellulose, bei der ein Bad ohne Diaphragmen angewendet wird, schließt also die Einwirkung von Säuren auf die Cellulose aus, und wir haben es hier lediglich mit Oxydation zu tun; denn auch die hierbei freiwerdende Salzsäure wird stets neutralisiert. Überdies verläuft der Oxydationsprozeß langsam, weil die oxydierenden Stoffe erst allmählich gebildet werden und somit nur in mäßiger Konzentration einwirken.

Zur Darstellung der Oxycellulose nach diesem Verfahren bringt man gemahlene Baumwollwatte in ein Glasgefäß mit Chlorkaliumlösung, in die zwei Platinbleche als Elektroden eintauchen, und elektrolysiert bei einer Stromstärke von 2 Ampère solange, bis die gebildete Oxycellulose in 10%iger Natronlauge löslich ist.

Zur Reinigung löst man die Oxycellulose in Natronlauge dieser Konzentration und fällt sie mit Salzsäure wieder aus, wäscht das Fällungsprodukt mit Alkohol und Äther aus und trocknet es. Die Ausbeute beträgt 23—30% (gereinigte) Oxycellulose.

Obgleich die theoretischen Überlegungen einen milde verlaufenden Prozeß erwarten lassen, zeigt der tatsächliche Verlauf des Prozesses, daß dies keineswegs der Fall ist. Denn 60—70% der angewandten Cellulose gehen hierbei in Lösung, ohne fällbar zu sein, werden also offenbar soweit oxydiert, daß lösliche Stoffe von niedrigem Molekulargewicht entstehen.

Welcher Art diese Stoffe sind, ist noch nicht festgestellt worden. Doch sind sie, nach Oertel, als Säuren anzusprechen. Möglicherweise handelt es um ähnliche Produkte, wie sie bei der Einwirkung von Kalk erhalten werden, also um Saccharinsäuren, vielleicht auch um Oxalsäure.

Die erhaltene Oxycellulose hat ein im Vergleich zu den Präparaten anderer Herkunft abnorm hohes Reduktionsvermögen.

Während die Kupferzahl jener Präparate im allgemeinen bei 10—18 liegt, haben wir hier Werte bis zu 40; der niedrigste Wert für die auf elektrolytischem Wege gewonnene, natronlösliche Oxycellulose beträgt 21.

Man könnte daraus schließen, daß hier die Oxydation schon über den für Oxycellulose charakteristischen Zustand hinausgegangen ist und daß an dem hohen Reduktionsvermögen schon sehr weit abgebaute Stoffe von kleinerem Molekulargewicht beteiligt sind.

Für den weitgehenden Abbau spricht auch die Tatsache, daß das Reduktionsvermögen mit der Dauer der Stromeinwirkung dauernd

zunimmt; ein Endzustand wird nicht erreicht, nur insofern, als die Cellulose bei genügend langer Stromeinwirkung völlig in Lösung geht[1]).

Aus diesen Versuchen ersieht man aufs neue, wie weit man bisher noch von der Existenz eines chemisch einheitlichen Stoffes „Oxycellulose“ entfernt ist, und die Anschauungen, welche sich von der Natur der Oxycellulose auf Grund der bisherigen Kenntnisse aus unserer Darstellung ergeben, bedürfen noch weitgehender Bestätigung durch das Experiment.

Zu den stärker hydrolysierend wirkenden Oxydationsmitteln gehören: Salpetersäure, Chromsäure, Chlorsäure und die schon genannte Perchlorsäure. Bei der Einwirkung dieser Säuren werden wir also je nach der Stärke und der Dauer der Einwirkung mit einer Hydrolyse der Cellulose zu rechnen haben, welche alle Zwischenstufen bis zum Traubenzucker hervorbringt.

Die Reaktionsprodukte, welche wir mit diesen Oxydationsmitteln erhalten, sind deshalb noch viel weniger als „reine“ Oxycellulose anzusehen als die Produkte, die durch rein oxydierend wirkende Agentien gewonnen werden.

Die Mannigfaltigkeit der entstandenen Produkte wird durch das Hinzukommen hydrolytischer Spaltprodukte der Cellulose noch erhöht, und die Schwierigkeiten der Untersuchung und Identifizierung von einzelnen chemischen Individuen werden dadurch naturgemäß beträchtlich vergrößert.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure kommt unter Umständen, d. h. wenn man konzentrierte Säure, z. B. von 65—70%, in der Kälte anwendet, noch eine weitere Einwirkung hinzu, nämlich eine, kalter Natronlauge ähnliche Mercerisation. Wenn diese Veränderung der Cellulose auch nur physikalischer Art ist, so kann das Untersuchungsergebnis dennoch davon beeinflußt werden. Außerdem kann die Salpetersäure verest ernd wirken.

Merklich oxydierende Wirkung übt die Salpetersäure auf Cellulose auch schon bei geringerer Konzentration aus, wenn sie heiß zur Reaktion gelangt. So haben Cross und Bevan mit 32%iger Salpetersäure bei 80 bis 100° lebhafte Reaktion beobachtet.

Daraus ergab sich dann ein Verfahren zur Bereitung von Oxycellulose.

---

[1]) Diese Lösung wäre vielleicht geeignet, festzustellen, welche Abbauprodukte aus der Cellulose entstehen. Allerdings sind experimentelle Schwierigkeiten wegen des großen Salzgehaltes zu erwarten.

Nach dem durch Tollens und v. Faber nachgearbeiteten Verfahren[1]) wird Baumwolle mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,3 eine Zeitlang im Wasserbad erhitzt. Hierbei entweichen reichlich Stickoxyddämpfe. Nach dem Erkalten saugt man die Masse auf der Nutsche ab und wäscht sie sorgfältig mit Alkohol aus, um die Salpetersäure zu entfernen. Den Alkohol verdrängt man schließlich mit Äther. Die Oxycellulose hinterbleibt als weißes Pulver in einer Ausbeute von 70% der angewandten Baumwolle.

Ob dieser Prozeß ohne Hydrolyse verlaufen ist, kann nicht ohne weiteres festgestellt werden, jedenfalls nicht allein durch die Herbeiführung der bekannten Reaktionen für Oxycellulose. Denn diese, z. B. die Goldgelbfärbung mit Alkalien und das hohe Reduktionsvermögen sind auch der Hydrocellulose, dem ersten Einwirkungsprodukt der sauren Hydrolyse von Cellulose eigen.

Nach den Untersuchungen von Cross und Bevan scheint es jedoch, als ob die oxydierende Wirkung der Salpetersäure überwiegt; denn durch längeres Kochen von Cellulose mit Salpetersäure der verschiedensten Konzentrationen (von 17—56%) verschwindet die Cellulose völlig unter Bildung von Oxalsäure und Kohlendioxyd. Allerdings ist auch in diesen Fällen auf Produkte der sauren Hydrolyse, also insbesondere auf Traubenzucker, nicht gefahndet worden.

Daß eine saure Hydrolyse überhaupt zustande kommt, ist nicht zweifelhaft, um so weniger, als sich auch in den Filtraten der nach dem genannten Verfahren gewonnenen Oxycellulose organische Säuren, und zwar Oxysäuren, mit großer Wahrscheinlichkeit Weinsäure:

$$COOH \cdot CHOH \cdot CHOH \cdot COOH,$$

nachweisen ließen. Dies deutet zweifellos auf die primäre Bildung von Glukose.

Bei der Bereitung von Oxycellulose mit Salpetersäure bebeobachten wir dieselbe Erscheinung wie bei Darstellung auf elektrolytischem Wege: Durch weitere Oxydation steigt das Reduktionsvermögen, bis schließlich völlige Auflösung der Cellulose erfolgt. Also auch dieses Verfahren führt, abgesehen von der hydrolysierenden Wirkung der Säure, zu keinem einheitlichen Oxydationsprodukt.

Aus der mit Salpetersäure gewonnenen Oxycellulose erhielten Tollens und von Faber, wie oben bereits erwähnt, Isosaccharinsäure und Dioxybuttersäure, die erste in Form ihres Laktons.

[1]) Tollens u. v. Faber, Berichte 32, 1899, S. 2592.

Dieses entsteht durch Abspaltung von Wasser, also durch innere Anhydridbildung aus der Isosaccharinsäure:

$$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot C\begin{matrix} CH_2OH \\ (OH) \\ COOH \end{matrix} = H_2O + CH_2OH \cdot \underset{\underset{|}{O}}{\underset{|}{CH}} \cdot CH_2 \cdot \overset{\overset{CH_2OH}{|}}{\underset{\underset{|}{CO}}{\underset{|}{C}}}(OH)$$

Dem oben beschriebenen Verfahren der Oxycellulosebereitung ähnlich ist das von Nastjukoff, welches etwas höhere Ausbeute, nämlich 90% ergibt[1]).

Was die Einwirkung von Chromsäure auf Cellulose betrifft, so führt auch diese zur Oxycellulosebildung, wie z. B. aus der Schwächung und Zerstörung der Baumwollfaser bei dem mittels Chromatätze bewirkten Zeugdruck hervorgeht. Die hier mitverwendete Schwefelsäure aber wird auch eine Hydrolyse hervorrufen.

Im übrigen scheint sich das durch die Einwirkung von Chromsäure (Kaliumbichromat und Schwefelsäure) gewonnene Präparat kaum von dem durch Salpetersäure bereiteten zu unterscheiden, wie die Ergebnisse der Darstellung dieser Oxycellulose durch Vignon[2]) und durch Cross und Bevan[3]) zeigen. Auf die Erscheinungen der Hydrolyse, auch hinsichtlich der Furfurolausbeute, wurde schon hingewiesen.

Auch die Einwirkung von Chlorsäure auf Cellulose läßt sicherlich keine einheitliche Oxylcellulose entstehen, umsoweniger wenn, z. B. nach dem Verfahren von Vignon, Kaliumchlorat in Gegenwart von verdünnter Salzsäure angewendet wird. Neben der Oxydation geht dann eine Hydrolyse durch die Salzsäure einher; diese wird von erheblichem Grade sein, da die Behandlung der Cellulose mit den Reagentien in der Siedehitze stattfindet.

Zur Darstellung von Oxycellulose mittels Kaliumchlorat und Salzsäure nach Vignon[4]) werden z. B. 30 g Baumwolle mit 3 Liter Wasser, worin 150 g Kaliumchlorat gelöst wurden, zum Sieden erhitzt, worauf man allmählich 125 ccm Salzsäure von 22° Bé (35%ige) hinzugibt und nach beendeter Zugabe noch eine Stunde lang bis fast zum Sieden weitererhitzt. Der so entstandene weiße, strukturlose Niederschlag wird dann mit Wasser und Alkohol ausgewaschen. Die Ausbeute beträgt 70%.

Nimmt man weniger Kaliumchlorat, (100 g unter sonst gleichen Bedingungen wie oben), so soll man höhere Ausbeuten an Oxycellulose erhalten (86%)[5]). Auch diese

---

[1]) Nastjukoff, Berichte 1902, S. 3589.

[2]) Vignon bei Schwalbe, Chemie der Cellulose, S. 242.

[3]) Cross und Bevan, Berichte **26**, 1893, S. 2520.

[4]) Vignon, Bulletin soc. chimique, **19**, 1898, S. 790 (vergl. auch Schwalbe, Chemie der Cellulose, S. 239).

[5]) Tollens, Murmurow und Sack, Ber. **34**, 1901, S. 1428.

Oxycellulose diente Tollens und Mitarbeitern als Ausgangsprodukt für die Gewinnung von Isosaccharinsäure und Dioxybuttersäure. Die Tatsache, daß aus drei mit verschiedenen Oxydationsmitteln gewonnenen Oxycellulosepräparaten dieselben Abbauprodukte erhalten wurden, läßt auf eine gewisse Übereinstimmung in der chemischen Natur der Präparate schließen.

Daß die Ansichten über die Natur der „Chlorat-Oxycellulose" noch stark schwanken, geht u. a. auch daraus hervor, daß Sthamer das von ihm mittels Kaliumchlorat und Salzsäure gewonnene Präparat nicht als Oxycellulose sondern als Hydrocellulose bezeichnet[1]). Nach dessen Meinung soll die angewandte Chloratmenge zur Oxydation nicht ausreichend sein. Sicherlich überwiegt in diesem Präparat der Charakter einer durch saure Hydrolyse abgebauten Cellulose.

Läßt man konzentrierte Chlorsäure auf Cellulose einwirken, so tritt, ähnlich wie mit Perchlorsäure, heftige Reaktion ein.

Davon kann man sich leicht überzeugen, wenn man vorsichtig ein wenig Kaliumchlorat mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und in die Mischung ein Stückchen Filtrierpapier einführt: die Cellulose wird unter Feuererscheinung und Verpuffung völlig zerstört.

Noch lebhafter tritt diese Reaktion mit Oxycellulose ein. Zur Veranschaulichung mischt man in einem Reagenzglas ein wenig pulverige Oxycellulose vorsichtig mit Kaliumchlorat und fügt der Mischung, ebenfalls unter Vorsicht, ein paar Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hinzu.

Die Chlorsäure zerfällt bei der Reaktion zu niedrigeren Oxydationsstufen.

Wir verlassen hiermit die Methoden zur Darstellung von Oxycellulose und haben noch in kurzem der prozentischen Zusammensetzung der Oxycellulose Erwähnung zu tun.

Es braucht nicht mehr betont zu werden, daß die Angaben hierüber widersprechend sein müssen, da die einzelnen Analytiker die verschiedensten Präparate in Händen hatten. So ist uns auch mit einer eingehenden Erörterung der Zusammensetzung an Hand der verschiedenen Zahlen nicht gedient.

Wenn in der Oxycellulose ein Aldehyd vorliegt, wenn also eine bestimmte Anzahl von CH_2OH-Gruppen in $C{\lt}^{O}_{H}$-Gruppen übergegangen ist, so muß die Oxycellulose ärmer an Wasserstoff, bezw. reicher an Sauerstoff geworden sein.

Dies müßte in der prozentischen Zusammensetzung bezüglich Kohlenstoff- Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt zum Ausdruck kommen. Nun ist aber das Molekül der Cellulose und auch das der Oxycellulose so groß, daß kleine Unterschiede in der prozentischen Zusammensetzung nicht in Erscheinung treten können.

Dadurch verlieren die von den verschiedenen Forschern angegebenen Zahlen noch mehr an Wert.

([1] Sthamer, D. R. P. 123121 Kl. 12 o, vom 2. III. 1900.

Das einzige, was sich sagen läßt, ist, daß die Oxycellulose reicher an Sauerstoff ist als die Cellulose. Demzufolge geben einige Forscher der Oxycellulose die empirische Formel $C_6H_{10}O_6$ (statt $C_6H_{10}O_5$). Doch können wir heute diese Formel noch nicht als feststehend ansehen.

Die Ansicht, daß die Oxycellulose aus einer Mischung von mindestens zwei Stoffen oder aus einer chemischen, vielleicht ätherartigen Verbindung zweier Komponenten besteht (in beiden Fällen Cellulose + Oxycellulose), haben nach Witz auch Nastukoff und später Tollens vertreten. Der letzte bezeichnet die Komponente $C_6H_{10}O_6$ als Celloxin[1]) und nimmt an, daß dieses mit einer verschiedenen Anzahl von $C_6H_{10}O_5$-(Cellulose)-molekülen (ätherartig) verbunden sein kann, je nach dem Grade der Oxydation, dem die ursprüngliche Cellulose unterworfen wurde. Die ätherartige Bindung wird durch Kochen mit verd. Alkalien aufgehoben, wobei das Celloxin, und zwar unter Zersetzung, in Lösung geht, während Cellulose zurückbleibt. Einstweilen sind jedoch für diese Auffassung die experimentellen Tatsachen noch nicht ausreichend.

Im Gegensatz hierzu steht die Auffassung von Bumcke und Wolffenstein[2]), wonach bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Cellulose in erster Linie Hydrolyse stattfindet, und zwar greift diese an den Carbonylbindungen des Moleküls an, wodurch dann Abbaustoffe mit freien Aldehydgruppen entstehen. Hiernach bestände somit kein Unterschied zwischen der Art des Celluloseabbaus durch Oxydationsmittel und der durch Säuren, eine Auffassung, die doch eine Reihe von Tatsachen gegen sich hat, wenn auch andererseits sowohl die Übereinstimmung der meisten Reaktionen der Oxycellulose mit denen der Hydrocellulose (z. B. des Reduktionsvermögens) als auch das Ergebnis der Abbaureaktionen der Oxycellulose (Glukosederivate) die Möglichkeit einer solchen Auffassung nicht ausschließen.

Diese Möglichkeit rückt in den Bereich des Wahrscheinlichen durch das Ergebnis, welches neuerdings R. Haller[3]) bei der Einwirkung von hochprozentigem Wasserstoffsuperoxyd („Perhydrol") auf Cellulose (gebleichte Baumwolle) erhielt. Auch Haller fand (siehe oben: Bamberger und Nussbaum)[4]), daß sich Cellulose in Perhydrol allmählich auflöst, und zwar zu einer nicht mehr opalisierenden klaren Flüssigkeit. Handelt es sich hier um eine Oxydation, wenn auch nicht um ausschließliche, so müßte Kohlendioxyd entstanden sein. Dieses aber ließ sich weder in der Lösung noch in der darüber befindlichen Atmosphäre nachweisen. Somit war die Hydrolyse wahrscheinlich geworden. In der Tat gab der nach dem Eindampfen der Lösung verbliebene klebrige Rückstand mit Fehlinglösung Reduktionsvermögen und mit Phenylhydrazin ein Osazon. Beides spricht für das Vorhandensein von Glukose; doch fehlt noch der endgültige Beweis, da jene Reaktionen nicht quantitativ ausgeführt wurden.

---

[1]) Tollens, Berichte **34**, 1901, S. 1436.

[2]) Bumcke u. Wolffenstein, Berichte **34**, 1901, S. 2415.

[3]) R. Haller, Textile Forschung (Ztschrft. d. deutschen Forschungsinstituts für Textilindustrie in Dresden) Heft 3, 1920, S. 79.

[4]) a. a. O.

Haller nimmt jedoch an, daß dem Auftreten von Glukose die Bildung von Celluloseperoxyd voraufgeht. Dies schließt er daraus, daß Cellulose (Jutefaser), welche durch Perhydrol noch nicht vollständig aufgelöst worden, sondern nur in Faserbruchstücke zerfallen war, aus Jodkaliumlösung Jod abscheidet, und zwar nicht nur, wie bei einer Adsorption, an ihrer Oberfläche sondern auch innerhalb der ganzen Fasersubstanz. Diese Reaktion aber wird als charakteristisch für das Celluloseperoxyd angesehen[1]).

Die Frage, ob Oxydation oder Hydrolyse, steht in Zusammenhang mit den Erörterungen, die oben bereits über diese Frage und über die Möglichkeit einer Molekülverkleinerung der Cellulose durch Oxydation gemacht wurden; diese würde auch das Auftreten von Glukose in sekundärer Reaktion erklären.

---

[1]) Cross und Bevan, Ztschrft. f. angew. Chemie 1908, S. 570, und Dietz: Chem. Ztg. 1907, S. 833, 844, u. 857 und Journ. f. prakt. Chemie 1908, S. 343.

V. Kapitel

Der Abbau der Cellulose

Da der Abbau der Cellulose durch Oxydation und durch alkalische Hydrolyse bereits oben besprochen worden ist, so gliedert sich das vorliegende Kapitel in folgende drei Teile:

1. Die saure Hydrolyse der Cellulose.
   a) Die Sulfolyse.
   b) Die Azetolyse.

2. Der Abbau der Cellulose durch trockene Destillation.
   a) Unter gewöhnlichem Druck.
   b) Unter vermindertem Druck.

3. Der Abbau der Cellulose durch Bakterien.

Wie im vorhergehenden schon mehrfach erwähnt wurde, führt die saure Hydrolyse der Cellulose über eine Reihe von Zwischenstufen schließlich zu Traubenzucker. Es gelingt jedoch hier ebensowenig wie bei der Oxydation, einheitliche Zwischenstufen von polyoseartigem Charakter zu erhalten. Denn die Hydrolyse bleibt nicht bei einer Zwischenstufe stehen; vielmehr entstehen alle Zwischenstufen nebeneinander, so daß man Produkte erhält, welche noch unveränderte Cellulose, also das Ausgangsprodukt, und die übrigen Zwischenstufen sowie das Endprodukt Glukose nebeneinander enthalten.

Wir können also bei der Hydrolyse der Cellulose nur gewisse Grenzpunkte aufstellen, wenigstens soweit es sich um die hochmolekularen Abbaustufen handelt.

Als solche Grenzpunkte können wir bezeichnen: Hydrocellulose und die Cellulosedextrine.

Bei der weiteren Hydrolyse zerfallen jene polyoseartigen Stoffe in solche mit kleinerem Molekül. Die hier isolierbaren

Körper sind wohldefiniert: es sind einerseits Cellobiose und Isocellobiose, die beide jedoch nur durch Acetolyse erhalten worden sind, und andererseits Glukose.

Betrachten wir zunächst das erste Abbauprodukt der Cellulose, das den Namen „Hydrocellulose“ erhalten hat, so müssen wir die bisher hier aufgestellten Schlußfolgerungen erheblich revidieren; ja es bleibt bei näherem Zusehen nichts von einem Abbauprodukt mehr übrig, das die Bezeichnung Hydrocellulose für ein chemisches Individuum zu Recht trüge.

Lassen wir verdünnte Säuren, wie z. B. Salzsäure oder Schwefelsäure auf Cellulose einwirken, so verliert sie ihre Struktur und läßt sich wie Oxycellulose zu einem Pulver zerreiben. Langsam nur verläuft der Prozeß in der Kälte, erheblich schneller in der Hitze und in Gegenwart von katalytischen Substanzen.

Das zerriebene weiße Pulver heißt Hydrocellulose; es zeigt starkes Reduktionsvermögen, das um so stärker wird, je weitgehender die Säure einwirkte.

Das Reduktionsvermögen, z. B. gegen Fehlinglösung, kommt jedoch nur einem Teil der Hydrocellulose zu, und zwar demjenigen, welcher in Alkalien löslich ist. Bei dieser Alkalibehandlung (Erhitzen mit verd. Natronlauge) verbleibt als Rückstand ein Produkt, das aus unveränderter Cellulose besteht. Wir haben also hier dieselbe Erscheinung wie bei der Oxycellulose; mit anderen Worten: auch die Hydrocellulose besteht aus mindestens zwei Stoffen: nämlich aus unveränderter Cellulose und löslichen Abbauprodukten.

Wie bei der Behandlung von Oxycellulose mit verdünnter Natronlauge färbt sich auch hier der in Lösung gehende Teil goldgelb.

Die Trennung der beiden Bestandteile der Hydrocellulose kann auch durch Kochen des Produktes mit Fehlinglösung vorgenommen werden[1]), derart, daß nach dem Herauslösen des auf der Faser abgeschiedenen Kupferoxyduls mittels Säure und dem Auswaschen mit Wasser reine Cellulose zurückbleibt.

Schon aus diesen wenigen Tatsachen ersieht man ohne weiteres, daß von Hydrocellulose als von einem einheitlichen Abbauprodukt der Cellulose keine Rede sein kann.

[1]) Netthöfel, Diss. Berlin, 1914, S. 26.

Als Abbauprodukt der Cellulose könnte dann höchstens der lösliche und Reduktionsvermögen besitzende Anteil der Hydrocellulose bezeichnet werden.

Dieser Anteil läßt aber an nichts erkennen, daß er von polyoseartiger Natur ist: vielmehr spricht alles dafür, daß schon der Zerfall in Stoffe von kleinerem Molekulargewicht vor sich gegangen ist; als solche kommen in Frage Cellobiose und Traubenzucker. Von diesen beiden ist Traubenzucker nachgewiesen worden[1]), während man, wie schon erwähnt, Cellobiose und Isocellobiose bisher nur bei der Azetolyse der Cellulose aufgefunden hat.

Diese richtige Vorstellung vom Wesen der „Hydrocellulose" hat Netthöfel in sehr anschaulicher Weise durch die mikroskopische Beobachtung unterstützt.

Betrachtet man nämlich Hydrocellulose unter dem Mikroskop, so findet man die Struktur der Cellulose auch noch in den zertrümmerten Fasern wieder. Doch zeigt sich nun, daß die äußeren und inneren Wandungen der Fasern angeätzt sind. Die Wandungen sind nicht mehr scharf gegen den Hohlraum abgegrenzt; sie sind gequollen und verschwommen, so daß der Hohlraum der Faser nicht mehr deutlich erkannt werden kann.

Aber wir finden in der Hydrocellulose noch die organisierte Struktur der Cellulose, was nicht der Fall sein könnte, wenn eine gründliche chemische Veränderung der Cellulose stattgefunden hätte. Diese müßte, im Gegensatz zu den Substitutionsreaktionen der Hydroxylgruppen der Cellulose, wenn nicht zu einem Verlust der Faserstruktur, so doch zu einer gleichmäßigen Veränderung dieser Struktur führen.

Daß der größte Teil der Hydrocellulose aus unveränderter Cellulose besteht, zeigt ebenfalls die mikroskopische Untersuchung.

Kocht man nämlich, wie oben schon erwähnt, die Hydrocellulose mit Fehlinglösung, löst das Kupferoxydul heraus und wäscht das Produkt aus, so zeigt es unter dem Mikroskop wieder das Bild unveränderter Cellulose: die Faserstruktur ist von neuem erkennbar, der Hohlraum wieder sichtbar, da die Abbauprodukte, die vorher das Bild des Hohlraums trübten, entfernt sind. Man erkennt indessen deutlich, daß die Wandungen der Faser nicht mehr glatt wie bei der unbehandelten Cellulosefaser, sondern aus-

---

[1]) Stern, Journ. soc. chem. ind. 85, 1904, S. 336 (bei Schwalbe, Chemie der Cellulose, S. 221); ferner neuerdings Hauser u. Herzfeld, Chem. Ztg. 1915, S. 689.

gezackt sind. Es verbleibt also ein Faserskelett, das aber chemisch aus reiner Cellulose besteht. Abgesehen von der Elementarzusammensetzung ergibt sich dies aus dem Eintreten der übrigen charakteristischen Reaktionen der Cellulose.

Diese Vorgänge hat Netthöfel auch schematisch veranschaulicht.

Es ergibt sich dann folgende Gegenüberstellung (Abb. 1, 2 und 3).

Abb. 1 veranschaulicht die ursprüngliche, Abb. 2 die z. T. hydrolysierte und Abb. 3 die nach Entfernung der Abbauprodukte zurückbleibende Cellulose.

So ist kein Zweifel mehr vorhanden, daß Hydrocellulose kein einheitliches Abbauprodukt der Cellulose ist und weiterhin,

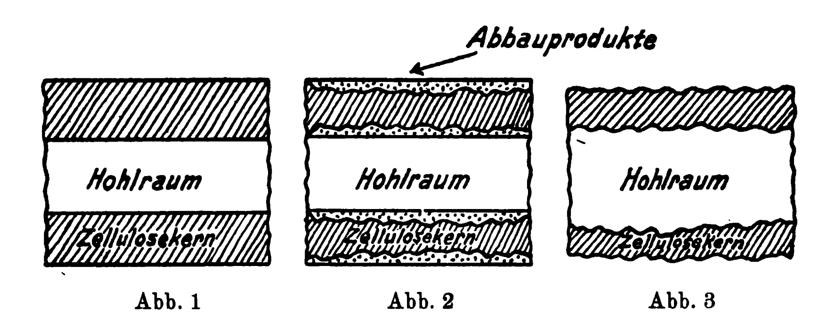


Abb. 1 Abb. 2 Abb. 3

daß es überhaupt, wenigstens bis jetzt, kein polyoseartiges, durch saure Hydrolyse entstehendes Abbauprodukt der Cellulose von einheitlicher Zusammensetzung gibt. Hydrocellulose bleibt somit nur noch ein Name für das zerreibliche Pulver, welches man mittels Säuren aus Cellulose erhält.

Es wäre nun noch zu untersuchen, wie sich die bisher festgestellten Eigenschaften und Reaktionen der Hydrocellulose mit der neuen Auffassung von der Natur der Hydrocellulose in Einklang bringen lassen.

Diese Untersuchung führt zu dem Ergebnis, daß die weitaus meisten Reaktionen der Hydrocellulose solche des abgebauten Anteils, also letzten Endes der Glukose sind:

1. Beim Reduktionsvermögen ist dies ohne weiteres klar: Entfernt man die Abbaustoffe durch Kochen mit Natronlauge, so verschwindet damit auch das Reduktionsvermögen, wie dies bei Glukose der Fall ist.

2. Ebenso findet die Gelbfärbung der Hydrocellulose beim Erhitzen mit verdünnten Alkalien ihre Erklärung; auch Zuckerarten zeigen diese Gelbfärbung, wie schon früher mehrfach erwähnt worden ist.

3. Hydrocellulose soll beim Erhitzen mit Alkalien unter Druck bedeutende Mengen Essigsäure ergeben. Aber auch aus Cellulose sowohl als auch aus den Zuckerarten kann man durch diese Behandlung Essigsäure, aus Cellulose sogar in bedeutender Menge erhalten, weshalb die aus der Hydrocellulose gebildete Essigsäure zum größten Teil aus der unveränderten Cellulose stammen dürfte, zum andern aber aus den zuckerartigen Abbauprodukten.

4. Bei der Oxydation soll Hydrocellulose neben Essigsäure Zuckersäure und Oxalsäure ergeben. Von diesen beiden entsteht Oxalsäure ja auch durch Oxydation von Cellulose. Das Auftreten von Zuckersäure aber erklärt sich wiederum durch das Vorhandensein von zuckerartigen Abbauprodukten; entsteht doch, wie bekannt, bei der Oxydation von Glukose über die einbasische Glukonsäure die zweibasische Zuckersäure.

5. Dieselbe Erklärung müssen wir für das Auftreten von Isosaccharinsäure in Anspruch nehmen, die Tollens auch durch Behandlung von Hydrocellulose mit Kalkmilch erhielt[1]). Während aber die Entstehung dieser Säure aus Oxycellulose insofern eine Merkwürdigkeit darstellt, als Oxydation zur Zuckerbildung führt, ist das Auftreten der Säure bei der Kalkbehandlung der Hydrocellulose nichts Besonderes, weil eine Hydrolyse der Cellulose voraufging.

6. Als besonders charakteristisch für Hydrocellulose galt bisher der Umstand, daß sie ein Molekül Wasser chemisch gebunden enthalte.

Noch vor einiger Zeit haben Schwalbe sowie Ost der Ansicht Ausdruck gegeben, daß dieser Gehalt an 1 Molekül H_2O für die Hydrocellulose sicher gestellt sei[2]). Doch ist man sich über die Zusammensetzung durchaus nicht einig, da wir nebeneinander Formeln finden wie $(C_6H_{10}O_5)_2H_2O$ (Girard), $(C_6H_{10}O_5)_6H_2O$ (Ost und Büttner und Neumann) und $(C_6H_{10}O_5)_3 \cdot H_2O$ (Büttner und Neumann).

---

[1]) Tollens, Berichte **34**, 1901, S. 1432; vergl. auch Schwalbe, Journ. f. prakt. Chemie 1920, S. 19.

[2]) Schwalbe, Chemie der Cellulose, S. 220.

War es nach den bisherigen Darlegungen über die Natur der Hydrocellulose schon unwahrscheinlich, daß jene Ansicht zu Recht besteht, so müssen wir diese ganz fallen lassen, wenn wir den vermeintlichen Wassergehalt auf folgende Weise erklären, womit wir uns die Ansicht Netthöfels zu eigen machen.

Wir haben in der Hydrocellulose ein Gemisch von unveränderter Cellulose und zuckerartigen Abbauprodukten, also von Stoffen, welche die empirischen Formeln $C_6H_{10}O_5$ und $C_6H_{12}O_6$ besitzen. Demgemäß muß der Gehalt eines solchen Gemisches an Sauerstoff und Wasserstoff größer sein als der reiner Cellulose von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$. So läßt sich sehr wohl ein Molekül chemisch gebundenes Wasser errechnen. Der vermeintliche Wassergehalt stammt demnach aus den zuckerartigen Abbauprodukten.

Auch die verschiedenen Formeln, welche für die Hydrocellulose aufgestellt wurden, finden so ihre Erklärung; denn je mehr zuckerartige Abbaustoffe in der Hydrocellulose enthalten sind, desto größer wird der „Wassergehalt" sein.

Was die übrigen der Hydrocellulose beigelegten Eigenschaften anbelangt, ihre größere Reaktionsfähigkeit z. B. bei der Veresterung, und bei der Hydrolyse unter Druck, so sind diese keine Besonderheiten mehr und werden leicht erklärlich, wenn man bedenkt, daß die zerstörte, also zerkleinerte, pulverige Faser den Reagentien eine größere Oberfläche und somit ein reaktionsfähigeres Material darbietet, als es in der faserigen Cellulose vorliegt.

Endlich ist das besondere Verhalten von Farbstoffen zu der Hydrocellulose ebenfalls nicht als charakteristisch anzusehen, da hier zahlreiche Widersprüche vorhanden sind, die, wie die Dinge liegen, auch keine Aufklärung finden werden, da niemals einheitheitliche Produkte geprüft werden können.

Auch Hauser und Herzfeld (a. a. O) sind der Ansicht, daß allein schon die früher bekannte Beobachtung, wonach der bei der Hydrocellulosebildung auftretende Gewichtsverlust auf die Entstehung von Traubenzucker zurückgeführt wird, zu erheblichen Bedenken gegen die Auffassung der Hydrocellulose als einheitliche Substanz hätte Veranlassung geben müssen.

Hauser und Herzfeld konnten nun zeigen, daß die Hydrocellulose bei andauernder Extraktion mit Wasserdampf ihr Reduktionsvermögen allmählich verliert, während dieses in der Extraktionsflüssigkeit dauernd ansteigt. Daraus geht von neuem klar hervor, daß das Reduktionsvermögen nicht der gesamten Masse eignet, mithin nicht als Charakteristikum einer einheitlichen Substanz angesehen werden kann.

Die genauere Untersuchung zeigte dann ferner, daß die Abnahme des Reduktionsvermögens einen sehr ähnlichen Verlauf nimmt, wie er nach den Gesetzen der Adsorption zu erwarten ist. Schließlich bleibt eine schwach reduzierende Cellulose zurück, die sich anscheinend nicht mehr verändert.

Nach Hauser und Herzfeld besteht die Hydrocellulose aus einem Adsorbens Cellulose und einem adsorbierten, durch die Einwirkung der Säure entstandenen Anteil (Glukose) und anderen Abbauprodukten.

Für diese Auffassung der Hydrocellulose als Adsorptionsverbindung zwischen Cellulose und reduzierenden Abbauprodukten spricht weiter die — übrigens auch nicht mehr neue — Tatsache, daß die extrahierte Hydrocellulose (mit ganz geringer Kupferzahl) nach erneuter Hydrolyse wieder stärker reduziert; auch der Extraktionsvorgang mit dieser neuen Hydrocellulose nimmt denselben Verlauf wie vorher.

Die Identität des Adsorbens mit reiner Cellulose ließ sich durch Bestimmung der Doppelbrechung und durch mikroskopische Beobachtung feststellen.

Von den in der Hydrocellulose enthaltenen Abbauprodukten konnte Glukose als Osazon nachgewiesen werden; doch scheinen auch Cellulosedextrine darunter zu sein.

Über die Entstehung der Hydrocellulose sei folgendes vorausgeschickt:

Sowohl anorganische als auch organische Säuren vermögen die Cellulose zu zerstören, z. B. dann, wenn verdünnte Säuren auf und in der Cellulosefaser eintrocknen, in stärkerem Maße, wenn die säurehaltige Faser erhitzt wird.

Doch besteht ein Gradunterschied hinsichtlich der Säuren insofern, als anorganische Säuren die Cellulose weitaus stärker anzugreifen vermögen.

Der Wirkung dieser Säuren ähnlich oder gleich ist die von solchen Salzen anorganischer Säuren, welche durch Hydrolyse in kalter wässriger Lösung eine Säurewirkung entfalten, wie z. B. das Aluminiumsulfat, oder die in der Hitze Säure abspalten, wie Magnesiumchlorid, Chlorzink u. a. Auch diese können, wenn die Bedingungen dazu gegeben sind, die Cellulose völlig zerstören, wobei sie in Glukose übergeht.

Von Magnesiumchlorid macht man Gebrauch bei technischen Prozessen, z. B. bei der Carbonisation, einem Verfahren, welches zur Wiedergewinnung von Wolle aus alten Halbwollgeweben (Wolle und Baumwolle) dient. Die Carbonisation wendet man auch an, um die in der rohen Schafwolle noch von der Weide her befindlichen Pflanzenteile zu entfernen. In solchen Fällen erhitzt man die rohe Wolle (oder die Halbwollgewebe) mit Magnesiumchlorid auf eine Temperatur von 140°, wobei das Salz Salzsäure abspaltet; diese macht die Cellulose zu einer zermürbten pulverigen Faser, so daß sie leicht herausgestäubt werden kann, da die Wolle unangegriffen bleibt. Bei längerem Erhitzen tritt Verkohlung der Hydrocellulose ein, wodurch der Name Carbonisation seine Erklärung findet.

Von den sauren Salzen sind ebenfalls einige für technische Prozesse schon lange von Bedeutung. Bei deren Verwendung in der Hitze ist stets mit mehr oder weniger starker Hydrolyse der Cellulose zu rechnen, so z. B. bei der Aufschließung des Holzes nach dem Sulfitverfahren, wobei neben freier Schwefliger Säure eine Lösung von Kalziumbisulfit zur Einwirkung kommt, welches dem Holze das Lignin entzieht. Gleichzeitig aber hydrolysiert es, wie die freie schweflige Säure selbst, stets einen Teil der Cellulose des Holzes. Der Zuckergehalt der Sulfitablauge ist zum größten Teil auf diese Hydrolyse zurückzuführen.

In den letzten Jahren ist zur Fällung des harzgeleimten Papierstoffs im Holländer an die Stelle des Aluminiumsulfats vielfach das Natriumbisulfat getreten. Da man einen Überschuß hiervon anwenden muß, um das harzsaure Natron völlig zu zersetzen, so kann es vorkommen, daß Säure und saures Salz im Papierstoff zurückbleiben und beim Eintrocknen auf den heißen Zylindern der Papiermaschine die Papierfaser mürbe machen.

Das Eintreten solcher und ähnlicher Fälle wird durch die charakteristische Eigenschaft der Cellulose erleichtert, Säuren und insbesondere Salze äußerst hartnäckig festzuhalten.

Bei dieser Gelegenheit möge das Verhalten der Cellulose zu Salzen ganz allgemein kurz erörtert werden. Obgleich unendlich viele Versuchsergebnisse vorliegen, so fehlt es hier doch noch an einer systematischen Auswertung dieser Ergebnisse. Auch müßte die Frage eine umfassendere und gleichzeitig planmäßig-experimentelle Bearbeitung erfahren, ehe endgültige Gesetzmäßigkeiten aufgestellt werden.

Immerhin lassen sich aus den bisherigen Ergebnissen einige Schlußfolgerungen als wahrscheinlich ableiten:

Für das Eintreten der verschiedenen Vorgänge beim Zusammentreffen von Cellulosefasern und wässerigen Salzlösungen ist offenbar in erster Linie die Art des Salzes entscheidend.

Handelt es sich um Lösungen neutraler Salze, so können zwei Vorgänge eintreten:

1. Die Adsorption des Salzes und
2. Die Fixierung des Salzes.

Von diesen beiden geht der Fixierung, d. h. der Befestigung des Salzes auf oder innerhalb der Faser, naturgemäß stets die Adsorption, d. h. die Aufnahme des Salzes aus der Lösung, voraus; doch kann die Adsorption auch eintreten, ohne daß ihr die Fixierung folgt.

Daß die Cellulose aus wässerigen Salzlösungen mehr oder weniger große Mengen des Salzes überhaupt zu adsorbieren vermag, ersieht man daraus, daß die Konzentration der Salzlösung abgenommen hat, wenn man diese, nach längerer Berührung mit der Cellulose, als Filtrat abzieht. Die Menge des aufgenommenen Salzes ist von einer Reihe von Faktoren abhängig, sicherlich von der physikalischen Beschaffenheit der Cellulose in erster Linie; aber auch von der Konzentration der ursprünglichen Salzlösung, von der Zeit der Einwirkung, der Temperatur usw. wird die Aufnahme des Salzes abhängig sein.

Ferner scheint die Stellung, welche das Metall im periodischen System einnimmt, von Einfluß zu sein. So werden von den Neutralsalzen die Schwermetallsalze, z. B. Kupfer-Eisen- Zink- Bleisalze stärker adsorbiert als z. B. Chloride und Sulfate des Kalziums, Magnesiums usw.

Auf die Adsorptionsfähigkeit der Cellulose für Kupfersulfat wurde oben bei Erörterung der Kupferzahlbestimmung schon hingewiesen[1]). Ob die stärkere Adsorption, welche Leinen- und Ramiecellulose im Vergleich zur Baumwollcellulose zeigen, auf schwer entfernbare Begleitstoffe zurückzuführen ist, steht noch nicht fest, ist jedoch nach neueren Untersuchungen wahrscheinlich.

Da selbst die bisher reinste Leinen- (Flachs-) Cellulose fast doppelt soviel Kupfersulfat wie die Baumwollcellulose aufnimmt, so kann man diese Erscheinung zur Unterscheidung von Baumwolle und Leinen benutzen, am besten in der Weise, daß man die in Kupfersulfatlösung eingelegten und dann mit Wasser ausgewaschenen Proben in 10%ige Ferrocyankaliumlösung bringt, wodurch dann Rotfärbung durch Ferrocyankupfer eintritt. Je nach der aufgenommenen Menge Kupfersulfat wird die Stärke dieser Rotfärbung wechseln.

Auch die Fähigkeit der Cellulose, Bleisalz aus dessen Lösungen aufzunehmen, wird praktisch verwertet, z. B. bei der Analyse des Wassers (Trinkwassers): So kleine Mengen Blei, wie sie im Trinkwasser sein können, werden von Cellulose quantitativ zurückgehalten, wenn man größere Mengen des Wassers über Baumwollwatte strömen läßt.

Entscheidend für die Frage, ob lediglich eine Adsorption oder aber auch eine Fixierung der Salze stattfindet, ist das Verhalten der mit Salz beladenen Cellulose beim Auswaschen mit Wasser: manche Salze lassen sich durch einmaliges oder öfteres Waschen entfernen, so wiederum im allgemeinen die Erdalkalisalze, während andere, wie die Schwermetallsalze, durch Waschen mit Wasser oft nicht entfernt werden können, in manchen Fällen sogar noch fester fixiert werden. Das letzte tritt besonders deutlich bei Bleisalzen zutage.

Oft wird deshalb der Vorgang der alleinigen Adsorption übersehen, nämlich dann, wenn keine Fixierung eintritt. Bei der experimentellen Untersuchung bedarf es also stets auch der Feststellung, ob eine Konzentrationsverringerung der Salzlösung eingetreten ist.

In welcher Form nimmt nun die Cellulose das Salz aus der Lösung auf? Die Neutralsalze, wenigstens die der Alkalien und Erdalkalien, werden offenbar als solche, Kalziumchlorid z. B. als $CaCl_2$, aufgenommen; sie erleiden auch auf der Faser keine Veränderung, wenn die „imprägnierte" Faser nicht etwa erhitzt wird, wo dann, wie z. B. beim Magnesiumchlorid, eine Spaltung in Säure und Base, HCl und MgO, bezw. $Mg(OH)_2$ eintreten kann. Doch muß betont werden, daß diese Art von Spaltung der Salze lediglich auf äußere Einflüsse zurückzuführen ist.

Bei Schwermetallsalzen bleibt es hingegen noch unentschieden, ob eine Spaltung der Salze nicht auch durch die Cellulose selbst hervorgerufen werden kann: Untersucht man z. B. eine Quecksilberchloridlösung, welche mit Cellulose (Watte) in Berührung war, auf ihren Gehalt an Quecksilber und Chlor, so findet man, wie Vignon[2]) zeigte, fast das ganze Chlor des Chlorides, aber nur einen Teil des Quecksilbers in der Lösung: ein Teil des Quecksilbers wurde also von der Cellulose adsorbiert, offenbar in Form von Quecksilberoxyd, während das Chlor als Salz-

---

[1]) Vergl. die neuen Untersuchungen von Herzog, Ztschrft. f. Farbenindustrie 1908, S. 186 u. 281 und Leuchs, Dissertation Leipzig 1910. Nach Leuchs nimmt chemisch reine Cellulose kein Kupfer aus Kupfersalzlösungen auf.

[2]) Bei Schwalbe, Chemie der Cellulose, S. 81.

säure in das Filtrat gelangte: Es scheint somit, als hätte die Cellulose die Hydrolyse des in wässeriger Lösung zunächst nur dissoziierten Quecksilbersalzes unter Zuhilfenahme des Wassers bewirkt. Aber der Vorgang, der durch die Gleichung: $HgCl_2 + 2H_2O = Hg(OH)_2 + 2HCl$ ausgedrückt wird, bleibt hierbei nicht stehen: Die Cellulose vermag das gebildete Quecksilberoxyd (bezw. Hydroxyd) nun auch zu adsorbieren und zu fixieren, wobei angenommen werden muß, daß auch die Hydrolyse nur mit dem Teil der Salzlösung vor sich gegangen ist, welcher sich in unmittelbarer Berührung mit der Cellulose, sei es auf der Oberfläche oder innerhalb der Faser, befand.

Diese Adsorption nach der Hydrolyse wäre somit gleichzusetzen einer Ausflockung, der Ausflockung eines kolloidgelösten Hydroxyds durch die kolloide Cellulose, wobei diese nun als Filter wirkt, durch das die Säure (im Flale des Quecksilberchlorids als Salzsäure) in das Filtrat gelangt.

Unwahrscheinlich aber bleibt bei dieser Erklärung die Annahme, daß die Cellulose auch die Hydrolyse des Salzes bewirken soll. Da die Versuche von Vignon bisher nicht, auch mit anderen Quecksilbersalzen nicht, bestätigt worden sind, so muß auch die Richtigkeit des ersten Teils unserer Erklärung noch dahingestellt bleiben.

Dagegen steht ihrer Annahme nichts entgegen, wenn wir diejenigen Vorgänge zu deuten versuchen, die sich beim Zusammentreffen der Cellulose mit solchen Salzen abspielen, die in wässeriger Lösung bereits weitgehend hydrolytisch dissoziiert sind.

Als typischer Vertreter solcher Salze spielt das Aluminiumsulfat bei vielen technischen Prozessen eine Rolle, weshalb es uns für die weiteren Ausführungen als Beispiel dienen mag.

Wird Cellulose mit Aluminiumsulfatlösung in Berührung gebracht und dann von der Lösung durch Filtration getrennt, so findet man wiederum im Filtrat die gesamte Schwefelsäure des Sulfates, dagegen nur einen Teil des Aluminiums (als $Al_2(SO_4)_3$), der vorher in der Lösung enthalten war. Die Cellulose hat also Tonerde ($Al_2(OH)_6$) aufgenommen. Die Rolle der Cellulose bei diesem Vorgang beschränkt sich aber hier auf die Ausflockung, da die Lösung des Salzes schon vor der Berührung mit der Cellulose hydrolytisch dissoziiert ist (bekanntlich reagiert die Lösung als Salz einer starken Säure und schwachen Base sauer:

$$Al_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O = Al_2(OH)_6 + 3\,H_2SO_4.$$

Die Cellulose vermag also als Gel, wie oben bereits erörtert, das kolloidgelöste Tonerdehydroxyd auszuflocken, zu adsorbieren und zu fixieren. Nebenbei mag die hydrolytische Dissoziation des Aluminiumsulfats, deren Stärke ja von verschiedenen Faktoren abhängt, durch die Cellulose katalytisch beschleunigt werden.

Für diese Auffassung der Erscheinung als ein kolloidchemischer Vorgang spricht auch der Umstand, daß, wie Schwalbe und Becker zeigten, die Aufnahme von Tonerde durch eine zu Schleim vermahlene Cellulose bedeutend größer ist als durch Cellulose von faseriger Beschaffenheit[1]): die Ausflockung findet um so vollständiger statt, je mehr die Cellulose die Eigenschaften eines Kolloides annimmt.

---

[1]) Schwalbe und Becker, Zur Kenntnis der Zellstoffschleime, Ztschrft. f. angew. Chemie 1919, S. 265 u. 355.

Eine weitere Zunahme erfährt die adsorbierte Tonerdemenge, wenn die Cellulose Oxy- und Hydrocellulose oder eines von beiden enthält, da diese Abbauprodukte an sich schon mehr Tonerde aufzunehmen vermögen als die Cellulose. Da der Gehalt des Celluloseschleims an diesen Abbauprodukten mit zunehmendem Verschleimungsgrade wächst, so wird die stärkere Adsorption, welche der Celluloseschleim zeigt, mit durch den Gehalt an Oxy- und Hydrocellulose verursacht.

Die richtige Deutung der komplizierten Erscheinungen ist bis in die letzte Zeit hinein dadurch erschwert oder gar verhindert worden, daß man bei dem Studium der Vorgänge nicht zwischen reiner und verunreinigter Cellulose unterschieden hat.

Bei verunreinigter Cellulose (z. B. roher Baumwolle, Zellstoff aus Holz u. dergl.) kommen noch rein chemische Vorgänge hinzu.

Wird z. B. Holzzellstoff mit Aluminiumsulfatlösung in der Kälte behandelt, so treten auch hier die oben geschilderten Vorgänge ein. Ein Teil des Aluminiums bleibt als Tonerdehydroxyd auf der Faser, während die entsprechende Menge Schwefelsäure in das Filtrat gelangt. Diese Säure aber ist darin nicht als freie Säure vorhanden, sondern in gebundener Form, zum größten Teil an Metalle gebunden. Gleichzeitig ist der Aschenrückstand der behandelten Faser kleiner geworden, als er sein müßte, wenn man ihrem ursprünglichen Aschenrückstand die adsorbierte Tonerde hinzurechnet. Eine genaue Analyse ergibt, daß die Cellulose einen Teil ihrer Salze (Kalzium- und Magnesiumkarbonat) verloren und an das Filtrat abgegeben hat. An diese Salze nun ist die Schwefelsäure des Filtrats gebunden[1]).

Der Vorgang spielt sich also, abgesehen von der oben geschilderten Ausflockung durch die reine Cellulosesubstanz, in der Weise ab, daß sich die (hydrolytisch dissoziierte) Schwefelsäure des Aluminiumsulfats mit einem Teil der Salze der Cellulose (des Zellstoffs bezw. der rohen Baumwolle) umsetzt. So entsteht aus dem Kalziumkarbonat der Cellulose Kalziumsulfat neben Kohlendioxyd; das Kalziumsulfat aber wird aus der Faser ausgewaschen und gelangt so in das Filtrat. Hierbei offenbart sich die oben bereits mehrfach erwähnte Eigenschaft der Cellulose, als permeabile Membran Kolloide (Tonerdehydroxyd) zurückzuhalten, Kristalloide dagegen ($CaSO_4$) durchzulassen. Je nachdem diese chemische Umsetzung der Ausflockung vorangeht oder ihr folgt, wird sie in etwas modifiziert. Nehmen wir an, daß sie der erste Vorgang ist, dann kann auch dieser chemische Vorgang schon zur Entstehung von Tonerdehydroxyd führen, indem nämlich Aluminiumsulfat auf das Kalziumkarbonat der Cellulose einwirkt:

$$Al_2(SO_4)_3 + {}_3CaCO_3 + 3\,H_2O = {}_3CaSO_4 + 3\,CO_2 + Al_2(OH)_6.$$

Diese Tonerde würde dann in erster Linie von der Faser adsorbiert werden.

Neben den Salzen scheinen auch die organischen Verunreinigungen der Cellulose (der rohen Baumwolle und des Zellstoffs) einen, wenn auch kleineren Teil der Schwefelsäure zu binden.

Bei unreiner Cellulose überwiegt nun der chemische Vorgang bei weitem, so daß die Ansicht vertreten war, reine (von organischen Nichtcellulosestoffen und von Salzen freie) Cellulose sei ganz ohne Einfluß auf die Lösungen hydro-

[1]) Schwalbe und Robsahm, Wochenbl. f. Papierfabrikation 1912, S. 1454.

lytisch dissoziierter Salze[1]). Dem ist jedoch nicht so. Auch reine Cellulose scheint Tonerdehydrat aufzunehmen, wie aus den neuesten Versuchen auf diesem Gebiete von Haller[2]) hervorgeht. Doch wäre es trotz allem verfrüht, hier schon feststehende Tatsachen anzunehmen.

Das wissenschaftliche Studium der der Cellulose eigenen Adsorption ist von erheblicher Bedeutung. Wissen wir doch, daß sich die Färberei einer beträchtlichen Reihe von Salzen zum Beizen der Baumwolle bedient. Die hierbei sich abspielenden Vorgänge sind zum großen Teil noch unaufgeklärt. Um diese Dinge zu erhellen, sollte man aber mit dem Studium der einfachen Fälle beginnen, d. h. mit dem Verhalten reiner Cellulose zu Salzen der verschiedensten Art.

Auch beim Beizen der Baumwolle ist die Adsorption von Metallhydroxyden durch die Faser beabsichtigt, zu dem Zweck, den nachher aufgebrachten Farbstoff besser zu fixieren, indem, wie man annimmt, Metallhydroxyd und Farbstoff einen echten Farblack bilden.

Neben den hydrolytisch weitgehend dissoziierten Salzen, wie Aluminiumsulfat, Aluminiumazetat u. a., finden in der Beizfärberei insbesondere basische Salze Anwendung. Diese neigen in wässeriger Lösung leichter als andere zur Zersetzung und zur hydrolytischen Dissoziation. Sie sind also wie die normalen, hydrolytisch weitgehend dissoziierten Salze ($Al_2(SO_4)_3$) schon von vornherein in einem Stadium, das dem nachfolgenden Zweck entgegenkommt und die beabsichtigten Vorgänge erleichtert, im Gegensatz zu den Lösungen der Neutralsalze. Die oben erörterten Reaktionen unterstützt man in diesem Falle noch durch feuchte Erwärmung, da diese die Zersetzung der basischen Salze befördert. Die Vorgänge liegen hier noch wesentlich komplizierter, insofern als die Folgeerscheinungen einer bloßen Zersetzung und die der hydrolytischen Dissoziation nebeneinander auftreten. Hierbei aber spielt eine große Rolle, ob die Zersetzung der Salzlösung schon an sich zur Abscheidung der neuen Verbindung (des Hydroxyds) führt, ohne daß die Cellulose also eine ausflockende Wirkung auszuüben braucht. In diesem Falle würde die Cellulose lediglich als Filter wirken. Wahrscheinlich aber handelt es sich um beides: Filtration in dem eben gebrauchten Sinne und Ausflockung[3]).

Von praktischer Bedeutung sind die geschilderten Vorgänge weiter auch für die Leimung des Papierstoffs im Holländer, wo der zugesetzte Harzleim durch Aluminiumsulfatlösung zersetzt wird. Gerade im Hinblick auf diesen Prozeß wurde das Verhalten von Zellstoff zu Aluminiumsulfatlösungen von Schwalbe und Robsahm (a. a. O.) studiert.

In diesem Zusammenhang sei auch ein Leimungsverfahren erwähnt, wonach Tonerdesalze organischer Säuren verwendet werden, um das Papier tintenfest zu machen. Auch hier wird angenommen, daß Tonerdehydroxyd (z. B. aus ameisensaurer Tonerde) von der Cellulose adsorbiert wird, wodurch die Tintenfestigkeit zustande kommt[4]).

[1]) Heuser, Papierfabrikant 1914, S. 1190 und 1205. — Lew, Papierfabrikant 1914, Nr. 34, 35, 36 u. 37.

[2]) Haller, Chemikerzeitung 1918, S. 597. — Heuser, „Cellulosechemie" (wissenschaftl. Beiblätter zum „Papierfabrikant") Nr. 1, S. 2 (1920).

[3]) Vergl. hierzu u. a. Schwalbe, Chemie der Cellulose, S. 88.

[4]) Zellkoll, G. m. b. H., „Papierfabrikant" 1919, S. 1021. Vergl. jedoch die Versuche von Haller (a. a. O.) mit Aluminiumazetat und Baumwolle und die sich ergebenden Widersprüche (Heuser, „Cellulosechemie" Nr. 1, S. 2, 1920).

Doch kehren wir zurück zur Hydrocellulose.

Stärker als die Salze, welche immer mehr oder weniger Säurespeicher sind, wirken naturgemäß die freien Säuren ein, weshalb man zur Darstellung des Präparates diese, und zwar in verdünntem Zustande, verwendet.

Wir kennen verschiedene Verfahren der Darstellung; sie beruhen alle darauf, daß man die Cellulose (Watte) mit der verdünnten Säure tränkt und entweder längere Zeit in der Kälte stehen läßt oder aber den Prozeß durch Erhitzen im Trockenschrank oder dergl. abkürzt. Das Ergebnis ist eine zermürbte Faser, die sich zu Pulver zerreiben läßt.

Nach Girard[1]) läßt man Baumwollwatte 12 Stunden lang in Schwefelsäure von 55,5% (spez. Gew. = 1,453) oder von geringerer Konzentration liegen und befreit das Produkt dann von der Säure durch Auswaschen.

Häufiger verfährt man jedoch, ebenfalls nach Girard, in folgender Weise: Baumwollwatte wird mit 3%iger Schwefelsäure getränkt, dann durch Abpressen und Ausschleudern von einem Teil der aufgenommenen Säure wieder befreit, bis sie noch 35—40% ihres ursprünglichen Eigengewichtes an Flüssigkeit besitzt (sie enthält dann 1% Säure) und nun an der Luft getrocknet, dann aber, am besten, im geschlossenen Glas- oder Porzellangefäß, 8—10 Stunden auf 35—40° oder auch nur 3 Stunden auf 70° erhitzt. Das Produkt wäscht man mit Wasser aus.

Sehr gut eignet sich gasförmige Salzsäure, um Hydrocellulose zu bereiten. Sei es, daß man das Verfahren der Karbonisation nachahmt, indem man Chlorwasserstoff mit heißer Luft gemischt dem in einer beweglichen Trommel befindlichen Fasergut zuführt, oder dadurch, daß man Chlorwasserstoff in die in einem Glasgefäß befindliche Cellulose einleitet und das Gefäß dann erhitzt.

An Stelle des Glasgefäßes kann man auch eine Druckflasche verwenden und die Cellulose darin mit Chlorwasserstoff sättigen. Darauf verschließt man die Flasche und erhitzt sie im Wasserbad auf 100°.

Für die Bildung von Hydrocellulose ist die Gegenwart von Feuchtigkeit nötig. Entweder muß der Chlorwasserstoff feucht sein, was immer der Fall ist, wenn man ihn nicht besonders trocknet; oder man muß die Cellulose leicht anfeuchten.

Die übrigen in der Literatur angegebenen Darstellungsweisen für Hydrocellulose sind, wenigstens was die Verwendung von Chlorgas oder Kaliumchlorat und Salzsäure anbelangt, nicht geeignet, weil auf diese Weise auch viel Oxycellulose entsteht. Dies trifft insbesondere zu für die Vorschriften von Sthamer (siehe oben).

Naturgemäß führt die Einwirkung von Säuren höherer Konzentration schon viel schneller die Hydrolyse herbei, so daß der

---

[1]) Bei Schwalbe, Chemie der Cellulose S. 211; ferner Tollens u. Murmurow, Ber. **34**, 1901, S. 1431; Büttner u. Neumann, Ztschr. f. angew. Chemie 1908, S. 2609.

eben erwähnte Prozeß mittels gasförmigen Chlorwasserstoffs schon in kurzer Zeit beendet ist.

Wie schnell die Zerstörung der Faserstruktur, also der Anfang des Prozesses, vor sich geht, kann man leicht feststellen, wenn man ein Stück gebleichtes Baumwollgewebe eine Zeitlang in einem bedeckten Gefäß aufhängt, auf dessen Boden sich einige Tropfen rauchender Salzsäure befinden: schon nach 10 Minuten hat das Gewebe eine beträchtliche Faserschwächung erfahren; nach etwa $2^1/_2$ Stunden aber beträgt die Festigkeit nur noch ein Viertel der ursprünglichen[1]).

Auch Schwefelsäure, Salpetersäure u. a. Säuren wirken in hoher Konzentration rasch hydrolysierend auf Cellulose ein. Dieser Prozeß verläuft so schnell, daß man den Zerfall der Faser in kleinere Bruchstücke wie bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren nicht mehr beobachten kann. Die Cellulose quillt auf und geht in Lösung. Nach kurzer Zeit ist dann ein Teil der Cellulose in zuckerartige Abbauprodukte verwandelt worden. Verreibt man ein wenig Watte mit konzentrierter Schwefelsäure und verdünnt die beginnende Lösung mit Wasser, so kann man in dieser schon beträchtliches Reduktionsvermögen mit Fehlinglösung nachweisen.

Man kann aber den Fortgang des Prozesses nach der Quellung aufhalten, wenn man die konzentrierte Säure mit eiskaltem Wasser rasch unwirksam macht. So erhält man — nach Auswaschen der Säure — eine gallertartige Masse, welche sich nach ihrer Zusammensetzung und ihrem chemischen Verhalten noch als Cellulose ($C_6H_{10}O_5$) erweist. Sie erscheint lediglich physikalisch verändert: sie ist gequollen und zeigt in dieser Form alle Eigenschaften der mercerisierten Cellulose. Demgemäß wird sie auch wie diese als „Hydratcellulose“ bezeichnet (siehe oben).

Von dieser Erscheinung macht man Gebrauch (außer bisweilen bei der Mercerisation, an Stelle von Natronlauge) bei der Herstellung des Pergamentpapiers. Zu diesem Zweck taucht man ungeleimtes Papier in starke Schwefelsäure (von 72%) kurze Zeit ein und bringt das mit Säure benetzte Papier dann sofort in viel Wasser. Die dünne Papierschicht quillt auf und ist im Begriff sich zu lösen. Durch die starke Verdünnung der Säure aber bleibt der gequollene Zustand erhalten. So bildet sich eine gallertartige Masse — bei dünnem Papier durch die ganze Dicke hindurch, bei dickerem Papier jedoch nur als Oberflächenschicht — die keine Poren mehr besitzt, also Flüssigkeiten nicht mehr durchtreten läßt. Außerdem ist die Festigkeit des Papiers außerordentlich vermehrt worden.

---

[1]) Nach Scheurer bei Schwalbe, Chemie der Cellulose, S. 69.

Man hat dieser gequollenen Cellulose — sowohl der des Pergamentpapiers als auch der gallertartigen Masse, die man nach Flechsig[1]) durch rasches Verdünnen der schwefelsauren Celluloselösung erhält — den Namen Amyloid gegeben, weil sie sich wie Stärke (Amylum) mit Jodlösung blau färbt. Sonst aber hat die Reaktion mit Stärke offenbar nichts zu tun; auch zeigt Stärke die Reaktion, ohne daß Schwefelsäure zugegen ist.

Eine Erklärung der Reaktion beim Amyloid ist schwer zu finden; aus dem Umstande, daß auch Cellulose selbst mit Jodlösung in Gegenwart von Schwefelsäure die Blaufärbung zeigt (siehe oben), muß man zunächst schließen, daß ein Zusammenhang zwischen beiden Reaktionen besteht, vielleicht derart, daß in beiden Fällen ein und dasselbe Produkt die Reaktion hervorruft. Es ist anzunehmen, daß die Verfahren, welche das Amyloid entstehen lassen, über die rein physikalische Veränderung hinaus die Cellulose, wenn auch nur zum Teil und in geringem Maße, außerdem chemisch verändern. Möglicherweise werden Cellulosedextrine gebildet. Auch diese färben sich mit Jodlösung blau.

Eine ähnliche Veränderung hätte man dann anzunehmen, wenn Cellulose mit Jodlösung in Gegenwart von Schwefelsäure behandelt, wenn die zum Nachweis der Cellulose dienende Reaktion ausgeführt wird.

Daß Amyloid und Pergamentpapier die Reaktion zeigen, ohne daß Schwefelsäure besonders hinzugesetzt wird, erklärt sich vielleicht daraus, daß jene Produkte geringe Mengen Säure einschließen; denn die Säure ist, wie schon hervorgehoben, nur äußerst schwierig aus den kolloiden Präparaten zu entfernen.

Im großen und ganzen aber dürfte die Cellulose im Amyloid nur physikalisch verändert sein. Dafür spricht auch der Umstand, daß das Amyloid nur geringes Reduktionsvermögen gegen Fehlinglösung zeigt, ein Beweis dafür, daß keine wesentliche Hydrolyse stattgefunden hat. Ist dies der Fall, dann müßte man den gequollenen Zustand der Cellulose auch auf rein mechanischem Wege, durch eine Zerreißung, Zerquetschung und Zerkleinerung der Faser, in kleinste, strukturlose Teile erreichen können. Die Folge eines solchen Verfahrens, das man praktisch durch stundenlang währendes Mahlen der Cellulose im Holländer durchführen kann, ist

---

[1]) Flechsig bei Schultz, Dissertation Darmstadt 1910 und Schwalbe und Schulz, Berichte **43**, 1910, S. 913.

eine gleichmäßige Verschleimung der Cellulose[1]). Man erhält den sogen. Celluloseschleim (Zellstoffschleim), eine kolloide Celluloselösung. Läßt man sie in dünner Schicht eintrocknen, so entsteht daraus eine pergamentartige Haut[2]). Diese besitzt wie das mittels Schwefelsäure erzeugte Pergamentpapier äußerst große Zerreißfestigkeit und ist wie jenes undurchlässig für Wasser. Mit Jodlösung aber färbt es sich nicht blau; hierin hätten wir eine Stütze für die oben geäußerte Ansicht, daß die Blaufärbung nur in Gegenwart von Schwefelsäure bezw. nur dann eintritt, wenn die Cellulose gleichzeitig, wenn auch nur zum Teil, bis zum Dextrin abgebaut wird.

Ein Abbau der Cellulose aber findet hierbei, wie einerseits Schwalbe[3]) und andererseits Seibert und Minor[4]) zeigten, dennoch statt, wenn auch wiederum nur in geringem Maße. Als Abbauprodukte vermutet Schwalbe Cellulosedextrin, vielleicht auch Oxycellulose Der Celluloseschleim aus nicht reduzierender Cellulose besitzt deutliches Reduktionsvermögen; dieses steigt mit dem Grade der Schleimbildung, eine Erscheinung, die zunächst sehr merkwürdig anmutet, da nur Wasser bei dem Mahlprozeß zugegen ist. Doch ist dieser Abbau der Cellulose nicht, jedenfalls nicht als alleinige Ursache der Schleimbildung anzusehen; dazu ist er nicht weitgehend genug. Andererseits wird die Schleimbildung durch einen vor der Mahlung vorgenommenen künstlichen Abbau der Cellulose erheblich begünstigt[5]).

In schwächerem Grade, doch deutlich genug, zeigt sich der gequollene Zustand der Cellulose auch schon bei kürzerer Mahlungsdauer, als für die vollständige Verschleimung der Cellulose erforderlich ist: Auch aus dem „schmierig" gemahlenen Zellstoff, wie man ihn durch annäherndes „Totmahlen" im Holländer erhält, entsteht ein künstliches Pergamentpapier, das sogenannte Pergamyn, das als wasserdichtes, besonders aber als fettdichtes Papier („Butterbrotpapier") im Handel ist.

---

[1]) Bei dem Mahlungsprozeß beobachtet man erhebliche Temperaturerhöhung (bis zu 40° und mehr).

[2]) Diese Erscheinung verwertet man auch technisch. Auf die angegebene Weise erhält man „amorphen Zellstoff" oder Zellulith in beliebigen Formen. Das Produkt läßt sich wie Horn und ähnliche Stoffe bearbeiten. Vergl. Piest, Die Cellulose, Ferdinand Enke, Stuttgart 1910; S. 28.

[3]) Schwalbe und Becker, Angew. Chemie 1919, S. 265 und S. 355; 1920, S. 57 und 58.

[4]) Seibert und Minor, Paper (New-York) **24**, 1919, S. 1007.

[5]) Vergl. hierzu auch: H. Hofmann, Dissertation Göttingen 1906.

Nichts andres als Amyloid, wenn man diesen Namen für das noch nicht genügend definierte Produkt beibehalten will, ist auch die von Guignet[1]) dargestellte „Kolloide Cellulose“.

Man erhält sie, wenn man getrocknete Baumwollcellulose mit 62,5%iger Schwefelsäure durchtränkt. Sie soll in feuchtem und auch in getrocknetem Zustande mit Wasser eine milchige Flüssigkeit geben, deren kleinste Teilchen sich tagelang in der Schwebe halten, ohne abzusetzen. Dies wird dagegen bewirkt durch Zusatz von Salzen, Säuren u. dergl., auch von Alkohol. In dünnen Schichten eingetrocknet, hinterläßt die Kolloide Lösung glänzende Filme; diese quellen aber in Wasser wieder auf und ergeben von neuem die milchige Flüssigkeit. Auch die „Kolloide Cellulose“ besitzt nur geringes Reduktionsvermögen.

Wir gehen wohl nicht fehl in der Annahme, daß alle die mit starker Schwefelsäure entstehenden Präparate: Amyloid, Pergament-Cellulose, Kolloide Cellulose und wie sie sonst noch genannt worden sind[2]), identisch sind und daß die auf mechanischem Wege gewonnenen Produkte große Ähnlichkeit mit jenen besitzen.

Sicherlich besteht andererseits auch wieder eine Beziehung zwischen diesen Produkten und der mercerisierten Cellulose. In beiden Fällen tritt die physikalische Veränderung der Cellulose in erster Linie hervor, und die chemische Veränderung bleibt mehr untergeordneter Art. Wie schon oben erwähnt, läßt sich ja auch eine der Laugenmercerisation sehr ähnliche Erscheinung mit der Cellulose hervorrufen, wenn man sie mit starker (etwa 62%iger) Schwefelsäure in der Kälte kurze Zeit behandelt.

Nach Mercer (1844) haben noch hier und da andre Forscher und Erfinder die Erscheinung technisch zu verwerten gesucht: wie mit Natronlauge schrumpft das Gewebe ein, wird fester und nimmt Farbstoffe besser auf als das unbehandelte Gewebe, wenn man es wenige Minuten in 62- oder auch stärker prozentige Schwefelsäure eintaucht und dann gleich mit Wasser auswäscht.

Allen den eben nochmals genannten Celluloseprodukten gab man, wie oben auseinandergesetzt worden ist, den Namen „Hydratcellulose“, hierfür haben wir nach dem Vorschlag von Schwalbe die Bezeichnuug „gequollene Cellulose“ angenommen.

Liegt der Bildung der gequollenen Cellulose mittels starker Schwefelsäure nur ein Lösungs- und Wiederausfällungsprozeß zugrunde, so muß das Produkt auch mittels andrer Lösungsmittel gewonnen werden können, unter der Voraussetzung, daß diese Lösungsmittel die Cellulose nicht stärker verändern, als es die starke Schwefelsäure bei den oben genannten Bedingungen tut.

Die Zahl solcher Lösungsmittel für Cellulose ist allerdings sehr beschränkt. Bisher kannte man außer Schwefelsäure nur eines, das Kupferoxydammoniak,

---

[1]) Siehe bei Schwalbe, Chemie der Cellulose S. 61

[2]) „Papyrine“, „vegetabilisches Pergament“ (Poumarède u. Figuier 1846.)

eine Auflösung von Kupferoxyd in Ammoniak (Schweizers Reagens 1857). Aus der schon in der Kälte gewinnbaren Lösung läßt sich die Cellulose in strukturloser Form mit einer ganzen Reihe von Fällungsmitteln wiedergewinnen, z. B. mit verdünnter Schwefelsäure, Chlorammonium und anderen Salzen, sowie mit Alkalien. Geschieht diese Ausfällung kurze Zeit nach der Auflösung, so erhält man die Cellulose ohne wesentliche chemische Veränderung zurück. Bei längerem Stehen aber wird sie, infolge eines Zerfalls des Kupferoxydammoniaks, offenbar durch das Kupferoxyd oxydiert; es entsteht Oxycellulose, die sich durch das hohe Reduktionsvermögen nachweisen läßt. Auch äußerlich wird die Oxydation sichtbar: die anfangs tiefblaue Celluloselösung verliert allmählich ihre klare blaue Färbung, sie wird grünlich, und nach einiger Zeit beobachtet man am Boden des Gefäßes rotes Kupferoxyd: Die entstandene Oxycellulose hat ihre Reduktionswirkung schon innerhalb der Lösung auf die alkalische Kupferlösung ausgeübt.

Von der Fähigkeit des Kupferoxydammoniaks, Cellulose zu lösen, macht die Kunstseidenindustrie Gebrauch. Nach dem Verfahren von Pauly (1897) entsteht der künstliche Faden, wenn man die Celluloselösung aus feinsten Düsen in das Fällbad austreten läßt. (Glanzstoff).

Neuerdings scheint die Zahl solcher Lösnngsmittel wie der hier besprochenen um eine größere Reihe vermehrt worden zu sein, insofern als, wie v. Weimarn[1]) zeigte, viele Neutralsalze so einfacher Art wie Kochsalz, Lithiumchlorid, Strontium- und Bariumchlorid und viele andre leicht lösliche Salze in konzentrierter wässeriger Lösung, unter Anwendung von Druck und Wärme die Cellusose lösen sollen. Aus diesen Lösungen soll man die Cellulose in Form von „Hydratcellulose" (also gequollener, nur physikalisch veränderter Cellulose) wieder erhalten. Die Ergebnisse bedürfen jedoch noch der Nachprüfung[2]).

Bei den genannten Stoffen handelt es sich jedoch nicht um „wahre" Lösungsmittel; denn die wahren Lösungsmittel lassen die gelöste Substanz völlig unverändert. Sieht man von der physikalischen Veränderung der Cellulose ab — daß die Cellulose bei dem Lösungsprozeß ihre Struktur verliert, ist leicht verständlich — so kann man von den genannten Reagentien nur solange als von Lösungsmitteln sprechen, als man ihre Einwirkung auf Cellulose auf kurze Zeit beschränkt. Im eigentlichen Sinne gibt es somit kein wahres Lösungsmittel für Cellulose.

Wir kehren nunmehr zum hydrolytischen Abbau der Cellulose zurück und kommen zum zweiten Grenzpunkt der Sulfolyse, zur Bildung von Cellulosedextrin.

Cellulosedextrin ist uns bereits aus der Esterbildung der Cellulose mit Schwefelsäure bekannt geworden (siehe S. 42). Das bei längerem Stehen der Cellulose in starker Schwefelsäure sich bildende Sulfat erkannten wir aus der Natur der regenerierten Cellulose als einen Ester des Cellulosedextrins; auch läßt sich, wie

[1]) v. Weimarn, Kolloidzeitschrift 1912, S. 41.

[2]) Vgl. Heuser, Fortschritte der Zellstoffchemie: Papierzeitung 1915. Während des Druckes erschien eine Arbeit von R. Herzog über diesen Gegenstand [Hoppe-Seylers Ztschr. f. physiolog. Chemie, Bd. 111 (1920)].

wir oben sahen, der der Azetylierung voraufgehende Abbau schon sehr bald in der schwefelsauren Celluloselösung durch das Reduktionsvermögen nachweisen.

Wie nach unseren bisherigen Darlegungen leicht verständlich ist, bleiben bei weiterem Stehen der schwefelsauren Lösung auch der Ester des Cellulosedextrins und dieses selbst nicht als solche bestehen. Unter dem Einfluß der überschüssigen Schwefelsäure unterliegt der Ester der teilweisen Verseifung, der Abspaltung von Schwefelsäureresten, während das regenerierte Cellulosedextrin der weiteren Sulfolyse verfällt.

Damit ist die Sulfolyse der Cellulose von dem Punkte an, wo die physikalische Veränderung merklich in eine chemische übergeht, bis zum Auftreten von Glukose im wesentlichen in vier Stufen zu zerlegen:

1. Die Bildung von Cellulosedextrin.
2. Die Bildung von Sulfaten des Cellulosedextrins.
3. Die Verseifung der Sulfate.
4. Die weitere Sulfolyse des regenerierten Cellulosedextrins.

Zum besseren Verständnis der Entstehung des Cellulosedextrins haben wir oben bereits den Verlauf der Stärkehydrolyse herangezogen. Auch Stärkedextrin tritt auf, bevor die Hydrolyse weitergeht und zur Bildung der Maltose, einer Biose führt. Wir nehmen deshalb an, daß sich das Stärkedextrin aus mehreren, mindestens zwei Molekülen Maltose aufbaut, derart, daß diese Konstitution noch eine freie Aldehydgruppe besitzt, da das Stärkedextrin schon lebhafte Reduktionswirkung auf Fehlingsche Lösung ausübt.

Da nun auch das Cellulosedextrin erheblich reduziert und da die weitere Sulfolyse, wie wir aus dem Verlauf der Azetolyse wissen, sicherlich über die Cellobiose, ebenfalls eine Biose, führt, so könnte man schließen, daß auch das Cellulosedextrin aus mehreren, mindestens aber aus zwei Molekülen Cellobiose aufgebaut ist, so daß auch diese Konstitution noch eine freie Aldehydgruppe aufweist.

Wir wollen sehen, wie diese Auffassung mit den weiter bekannt gewordenen Tatsachen übereinstimmt.

Dabei wollen wir auch hier wieder bedenken, daß es von vornherein unangebracht ist, Cellulosedextrin als ein chemisches Individuum anzusprechen. Wenn einerseits im Dextrin noch unveränderte Cellulose enthalten ist, so muß man andererseits da-

mit rechnen, daß schon weitere Abbauprodukte und auch schon Traubenzucker zu den Bestandteilen des Dextrins gehören.

Diese Vermutung wird bestätigt durch die Tatsache, daß die Analyse der isolierten Cellulosedextrine keine einheitliche Zusammensetzung ergibt.

Zur Isolierung des Cellulosedextrins gewinnt man zunächst den Schwefelsäureester und unterwirft diesen sodann der Verseifung.

Was die Gewinnung der Schwefelsäureester anbelangt, so ist diese oben schon kurz erwähnt worden.

Die alten Arbeiten von Braconnot und die späteren von Hönig und Schubert, sowie von Stern wurden erweitert durch Ost und Mühlmeister[1]).

Danach kann man die Ester auch schon durch direkte Fällung der schwefelsauren Celluloselösung mittels Alkohol und Äther erhalten, ohne erst wie sonst das Bariumsalz des Cellulosesulfates:

$$C_6H_8O_3\left\langle\begin{matrix} O\cdot SO_2 \diagdown O \\ O\cdot SO_2 \diagup O \end{matrix}\right\rangle Ba$$

darzustellen und aus diesem den Ester in Freiheit zu setzen.

Aus dem Ester des Cellulosedextrins gelangt man dann zum Dextrin selbst durch Erhitzen mit kochendem absol. Alkohol, wobei keine weitere Hydrolyse des Dextrins stattfindet (siehe S. 43).

Über das chemische Verhalten des Cellulosedextrins haben auch die Untersuchungen der letzten Jahre nur wenig Neues gebracht[2]). Von Wichtigkeit ist dagegen die Feststellung, daß man auch durch Azetolyse zum Cellulosedextrin gelangt.

Hierbei entstehen naturgemäß zunächst Azetate des Dextrins; aus diesen aber kann man durch Verseifung die Dextrine selbst erhalten.

Bei dieser Gelegenheit sei nochmals auf die Beziehung zwischen den Begriffen Azetylierung und Azetolyse hingewiesen. Beide Vorgänge gleichen sich im Prinzip; der Unterschied liegt lediglich in der Stärke der Einwirkung. Bei vorsichtiger Handhabung des Prozesses unter Anwendung von wenig Schwefelsäure bleibt der Abbau der Cellulose im Hintergrunde, und die Veresterung mittels Essigsäureanhydrid ist die Hauptreaktion. Die

---

[1]) Mühlmeister, Dissertation Hannover 1913.

[2]) Madsen, Dissertation Hannover 1917 und Prosiegel, Zellstoffchemische Abhandlungen Berlin, Verlag von Carl Hofmann, Heft 1, S. 8 und Heft 2, S. 25 (1920).

stärkere Einwirkung von Essigsäureanhydrid in Gegenwart von viel Schwefelsäure bei der Azetolyse führt jedoch auch zu einem stärkeren Abbau der Cellulose, und weiterhin unterscheidet man — freilich ohne Anspruch auf genaue chemische Individualisierung — zwischen hochmolekularen und niedrigermolekularen Dextrinazetaten und Dextrinen. Daneben tritt mit fortschreitendem Abbau auch eine größere Anzahl von Azetylresten in das Cellulosemolekül ein.

Diese letzte Erscheinung findet darin ihre Erklärung, daß mit fortschreitender Hydrolyse auch die Anzahl der reaktionsfähigen Hydroxyle im Cellulosemolekül wächst. Denn die Hydrolyse besteht ja darin, daß die Sauerstoffatome, welche die Glukosereste in der Cellulose laktonartig miteinander verbinden (siehe später), ein Molekül Wasser aufnehmen, wodurch zwei neue Hydroxyle gebildet werden.

Dies können wir uns an einem Beispiel der Hydrolyse von Biosen erläutern.

Hat diese die Konstitution:

```
     CH₂OH
      |
     CHOH
      |              //O
I    CH·O---|      C
      |     |      | \H
   (CHOH)₂  |    (CHOH)₄
      |_____|      |
     C—O-----------CH₂
      |        II
      H
```

so entsteht durch Wasseraufnahme einmal aus $\overset{|}{\underset{|}{\mathrm{CH}}} \cdot \mathrm{O}$ (I) eine CHOH-Gruppe und andererseits aus CH_2O (II) eine $CH_2(OH)$-Gruppe; somit werden zwei neue Hydroxyle gebildet.

Wenden wir diese Vorstellung auf die Azetolyse an, so wird die Zunahme der Hydroxyle auch eine Zunahme der Azetylreste bedingen; so wird der Essigsäuregehalt der Azetate bezw. Dextrinazetate ein Maß für den Fortschritt des Abbaus.

Wenn das Cellulosetriazetat, wie es von Ost unter Vermeidung stärkerer Hydrolyse mittels Chlorzink gewonnen wurde, einen Essigsäuregehalt von 62,5 % besitzt, so sind alle Azetate, deren Essigsäuregehalt höher liegt, als solche des Dextrins anzusehen, jedoch nur solange, als nicht schon der Essigsäuregehalt der Cellobiose (70,8 %) erreicht ist.

Zur Darstellung des Cellulosedextrins auf dem Wege der Azetolyse, wobei daneben übrigens immer das Cellobioseazetat entsteht (siehe später), verfährt man in der Weise, daß man die Auflösung von Cellulose, z. B. Baumwollwatte, im Azetolysegemisch solange stehen läßt, bis alles Cellobioseazetat ausgeschieden ist. Das Filtrat dieser Ausscheidung wird dann in Wasser gegossen, wobei ein Niederschlag ausfällt. Dieser besteht aus den Dextrinazetaten.

Aus diesen erhält man nun durch Verseifung, z. B. mittels halbnormaler Barytlauge die Dextrine selbst.

Das so auf dem Wege der Azetolyse und nachfolgenden Verseifung erhaltene Dextrin bezeichnet Madsen[1]) mit dem abgekürzten und zweckmäßigen Namen „Cellodextrin".

Cellodextrin ist ein weißer, amorpher Körper von großer Hygroskopizität; er löst sich leicht in Wasser, dagegen nicht in indifferenten Lösungsmitteln.

Ob das Reduktionsvermögen des Cellodextrins ohne weiteres als Beweis für eine noch freie Aldehydgruppe angesehen werden kann, erscheint insofern noch fraglich, als man aus dem Cellodextrin kein einheitliches Osazon erhalten kann.

Das Reduktionsvermögen wäre dann zunächst nur ein Beweis für die mangelhafte Einheitlichkeit des Dextrins, insofern es auf die Beimengung von schon weiter abgebauten Stoffen, vielleicht schon von Glukose selbst, zurückgeführt werden müßte.

Durch Erhitzen mit 1⁰/₀iger Schwefelsäure unter Druck kann man das Cellulosedextrin quantitativ in Glukose überführen, sowohl das durch Sulfolyse als auch das auf dem Wege der Azetolyse gewonnene. Aber auch diese Tatsache sagt nichts weiter aus, als daß Cellodextrin ein Zwischenprodukt der Hydrolyse von Cellulose zu Traubenzucker ist.

Zwischen den auf dem Wege der Sulfolyse und den durch Azetolyse gewonnenen Dextrinen besteht eine größere Übereinstimmung, so daß sich die Bezeichnung „Cellodextrin" als Sammelname für alle Dextrine der Cellulose rechtfertigt.

Für eine gewisse Beständigkeit des Cellodextrins spricht die Tatsache, daß man es wiederum in einen Ester verwandeln kann, zwar nicht in das Sulfat, wohl aber in das Azetat. Dies kann geschehen durch Lösen des Cellodextrins in Essigsäureanhydrid unter Zugabe von wenig Schwefelsäure und Chlorzink (bei 50⁰); das chemische Verhalten des neuen Esters entspricht hinsichtlich Schmelzpunkt, Essigsäuregehalt und Drehungsvermögen (in Chloroformlösung) dem aus Cellulose durch Azetolyse direkt erhaltenen Dextrinazetat.

---

[1]) a. a. O.

In der Hoffnung, den Abbau der Cellulose mittels Schwefelsäure besser verfolgen zu können, ist auch versucht worden, die Isolierung der Abbauprodukte durch Anwendung physikalisch-chemischer Methoden zu umgehen[1]). Doch ergibt sich auch aus der Anwendung dieser Methoden keine tiefere Erkenntnis des Abbaus der Cellulose, als wir sie schon an Hand der rein chemischen Methoden gewonnen haben.

Dagegen können wir der genannten Untersuchung eine Reihe von praktischen Methoden entnehmen, um Cellulosedextrine von bestimmten Löslichkeitsverhältnissen sowie andere Fällungsprodukte darzustellen, die z. T. als gequollene Cellulose z. T. als Ester anzusehen sind.

So soll es z. B. verhältnismäßig leicht gelingen, ein in Wasser unlösliches, in Alkali aber lösliches Produkt aus Sulfitzellstoff herzustellen, wenn man 20 g Sulfitzellstoff mit 900 ccm 55%iger, gekühlter Schwefelsäure übergießt, in einer Flasche bei 20° einige Minuten schüttelt, bis die Cellulose gelöst ist, und nach dreiviertelstündigem Stehen die Lösung in die neunfache Menge Wasser gießt. Der ausgefallene Niederschlag wird dann dialysiert, wodurch man schließlich eine kolloide wässerige Dextrinlösung in einer Ausbeute von 70% des Sulfitzellstoffs erhält. Trotz der Dialyse und der darauf folgenden Elektrodialyse erwies sich das Produkt noch schwefelsäurehaltig. Samec und Matula halten es deshalb für einen Schwefelsäureester der Cellulose. Aus diesem gewinnen sie das „Dextrin“ durch Kochen mit absol. Alkohol, wodurch alle Schwefelsäure abgespalten wird. Merkwürdig ist dies Ergebnis insofern, als nach so langem Stehen der schwefelsauren Celluloselösung beim Verdünnen mit Wasser noch eine Ausfällung erhalten wird. Vielleicht ist dieser Umstand auf die Verwendung von Sulfitzellstoff zurückzuführen, der ja keine reine Cellulose darstellt. Handelt es sich aber um einen Ester — die Schwefelsäure wäre dann nicht etwa von den kolloiden Teilchen eingeschlossen worden, was ja nicht unmöglich ist — dann ist das Ergebnis deshalb merkwürdig, weil die Abscheidung des Cellulosesulfates bisher nur durch Fällung der mit Bariumhydroxyd neutralisierten Lösung mit Alkohol oder durch direkte Alkohol-Äther-Fällung der Celluloselösung ermöglicht werden konnte.

Verfolgen wir nun die Sulfolyse der Cellulose vom Grenzpunkt des Cellodextrins aus weiter, so gelangen wir zu dem letzten Abbauprodukt, zur Glukose.

Um diesen Verlauf experimentell zu verfolgen, ist es jedoch, wie Ost gezeigt hat, notwendig, die konzentrierte Dextrinlösung mit Wasser zu verdünnen und in dieser Verdünnung zu erhitzen[2]).

Auch in konzentrierter Lösung dürfte der Abbau in der angegebenen Richtung verlaufen; jedoch wird die Glukose in der konzentrierten Lösung völlig zerstört, indem durch dauernde Wasserentziehung schließlich Verkohlung eintritt.

So gelang es Tschumanow[3]) durch längere Einwirkung von konz. Schwefelsäure die Cellulose in Kohle überzuführen. Ein Analogon hierzu haben

---

[1]) Samec und Matula, Kolloidchemische Beihefte Bd. XI, 1919, S. 37.

[2]) Ost, Ztschr. f. angew. Chemie 1912, S. 1996.

[3]) Tschumanow, Kolloidzeitschrift 1914, S. 321.

wir in der Überführung des **Rohzuckers** in Kohle, die ebenfalls mit konz. Schwefelsäure bewirkt werden kann (Sabbatani):

$$C_{12}H_{22}O_{11} = C_{12} + 11\,H_2O.$$

Die Verkohlung der Cellulose würde dann so zu formulieren sein:

$$C_6H_{10}O_5 = C_6 + 5\,H_2O.$$

Verdünnt man die konzentrierte schwefelsaure Dextrinlösung mit etwa der zehnfachen Menge Wasser und erhitzt die verdünnte Flüssigkeit dann einige Stunden, so findet man am Ende der Reaktion, daß die angewandte Cellulose quantitativ in Traubenzucker verwandelt worden ist[1]).

Dagegen ist es bisher noch nicht gelungen, auf diese Weise das Biose-Zwischenprodukt, die Cellobiose, die zweifellos der Bildung von Glukose voraufgeht, zu fassen.

Hierzu müssen wir, wie schon erwähnt, den Weg der Azetolyse einschlagen. Sie sei an dieser Stelle erörtert.

Man versteht darunter, wie nochmals definiert sein mag, den Abbau der Cellulose mit Schwefelsäure in Gegenwart von Essigsäureanhydrid, d. h. eine Hydrolyse unter gleichzeitiger Azetylierung der entstandenen Abbauprodukte.

Über den Chemismus der Azetylierung herrscht heute die Anschauung, daß sich aus Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure bei niedriger Temperatur zunächst Azetylschwefelsäure bildet[2]). Diese reagiert in Gegenwart einer reaktionsfähigen Komponente sehr leicht unter Abgabe ihres Azetyls und Rückbildung von Schwefelsäure:

$$\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>O + \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\!\!>SO_2 = CH_3CO \cdot O \cdot SO_2OH + CH_3COOH$$

Azetylschwefelsäure.

Bei höherer Temperatur dagegen bildet sich Essigsulfonsäure:

$$\begin{matrix} CH_3CO \\ CH_3CO \end{matrix}\!\!>O + \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}\!\!>SO_2 = \begin{matrix} COOH \\ | \\ CH_2 \cdot SO_2 \cdot OH \end{matrix} + CH_3COOH$$

Essigsulfonsäure

Diese wirkt einerseits nicht azetylierend, andererseits viel schwieriger hydrolysierend als die Azetylschwefelsäure; zum Abbau der Cellulose mit jener Säure sind weitaus höhere Temperaturen notwendig. Aus diesem Unterschied wird außer den anderen,

---

[1]) Ost und Wilkening, Chemikerztg. 1910, S. 461.

[2]) Stillich, Berichte 38, 1905, S. 1341 und Prosiegel, Zellstoffchemische Abhandlungen 1920, Heft 1, S. 10.

oben (siehe Azetate der Cellulose) schon mitgeteilten Einflüssen die Unsicherheit erklärt, auch unter sonst stets gleichen Versuchsbedingungen Azetylderivate von gleicher Zusammensetzung zu erhalten.

An Stelle der Schwefelsäure kann man bei der Azetolyse auch andere Hydrolysierungsmittel, wie z. B. Chlorzink anwenden.

Während die Azetylierung (die „schwache" Azetolyse) nur bis zum Celluloseazetat führt, gelangt man durch die Azetolyse bis zum Cellobioseazetat und endlich bis zum Glukoseazetat. Daneben bildet sich auch das Azetat der Celloisobiose[1]). Durch Verseifung dieser Azetate erhält man dann Cellobiose, Celloisobiose und Glukose selbst.

Die Azetolyse wurde zuerst von Franchimont (1881) in die Cellulosechemie eingeführt; aber erst Skraup (1899) gelang es, das Azetat der Cellobiose und daraus dann die Cellobiose selbst zu isolieren.

Die weitere Erforschung der Cellobiosebildung verdanken wir insbesondere Ost und seinen Schülern Schliemann, Klein, Madsen und Prosiegel.

Zur Darstellung des Cellobioseazetates verfährt man nach Skraup und König[2]) oder nach Maquenne und Goodwin[3]) in der Weise, daß man Cellulose (Watte oder Filtrierpapier) mit dem Azetylierungsgemisch aus Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure verrührt, wobei die Temperatur auf 110—120° steigt und das Gemisch dünnflüssig wird; gießt man es dann in Wasser, so fällt das Cellobioseazetat aus.

Es zeigt nach der Reinigung aus Alkohol den Schmelzpunkt 228° und ist eine in weißen Nadeln kristallisierende Substanz.

Hier haben wir also das erste Abbauprodukt der Cellulose, welches kristallisiert, ein Beweis, daß wir es mit einem chemischen Individuum zu tun haben.

Die beste Ausbeute an Cellobioseazetat betrug bisher 37 % der Cellulose.

Der Grad dieser Azetolyse unterscheidet sich von dem der Azetylierung im allgemeinen nur durch die Temperatur. Um zu

---

[1]) Prosiegel a. a. O.

[2]) Skraup und König, Berichte **34**, 1901, S. 1115 und Wiener Monatshefte 1900, S. 1011.

[3]) Maquenne und Goodwin, Bull. soc. chim. **31**, 1904, S. 854; vergl. dazu die Dissertationen Schliemann, Hannover 1910 und Madsen, Hannover 1917, ferner Klein, Angew. Chemie 1912, S. 1409 und Prosiegel a. a. O.

Azetaten des noch hochmolekularen Cellulosedextrins zu gelangen, muß man die Temperatur weit niedriger halten. Bei der Azetolyse bis zum Cellobioseazetat bewirkt somit die höhere Temperatur in der Hauptsache den weiteren Abbau.

Nach dem Essigsäuregehalt (70,8%) liegt in dem erhaltenen Produkt ein achtfaches Azetat vor, ein Cellobiose-Oktoazetat von der Zusammensetzung: $C_{12}H_{14}(C_2H_3O)_8O_{11}$. Das Cellobiosemolekül muß also selbst mindestens acht OH-Gruppen enthalten, welche verestert werden können, so daß an die Stelle dieser acht Hydroxyle acht -O•CO•CH_3-Reste treten, um das Azetat zu bilden.

Auch bei dem Azetat der Cellobiose ist die Vermehrung der Azetyl- bezw. Hydroxylgruppen (acht statt sechs in $2C_6H_{10}O_5$-Resten) auf die Hydrolyse d. h. auf Wasseraufnahme zurückzuführen (näheres siehe im Kapitel: Konstitution der Cellulose).

Da es sich um ein kristallisiertes Produkt handelt, so konnte auch leicht das Molekulargewicht bestimmt und damit auch die Molekülgröße der Cellobiose selbst einwandfrei festgestellt werden. Das Molekulargewicht des Azetats wurde sehr nahe dem berechneten, nämlich zu 678 gefunden.

Zur weiteren Charakteristik des Azetats der Cellobiose dient das optische Drehungsvermögen, dieses beträgt, rechts gerichtet, im Mittel $+42^{0}$.

Um aus dem Oktoazetat der Cellobiose nun die Cellobiose selbst zu gewinnen, unterwirft man das Azetat der Verseifung. Hierfür kommt nur die Behandlung mit Alkalien in Frage; denn bei der Einwirkung von Säuren würde die Cellobiose weiter gespalten werden.

Bei der am besten mittels alkoholischem Kali oder Natron durchgeführten Verseifung[1]) wird alle Essigsäure abgespalten, und es entsteht ein Kaliumalkoholat der Cellobiose („Kaliumcellobiosat"). Aus diesem läßt sich das Kalium mit Essigsäure herausnehmen. Die Cellobiose erhält man, auch wieder in kristallisierter Form, aus alkoholischer oder aus wässeriger Lösung.

Der Schmelzpunkt der Cellobiose ist nicht scharf: Bei 180^{0} verfärbt sie sich und zersetzt sich bei 225^{0} unter Aufschäumen und Verkohlung.

Das optische Drehungsvermögen beträgt, rechtsgerichtet, $+34{,}6^{0}$.

---

[1]) Schliemann a. a. O., S. 19.

Was das chemische Verhalten der Cellobiose anbelangt, so ist es zunächst gekennzeichnet durch ausgeprägtes Reduktionsvermögen. Dieses stellt, im Gegensatz zu dem der noch hochmolekularen Cellulosederivate, eine konstante Zahl dar, wie das anderer Biosen z. B. der aus Stärke gewonnenen Maltose.

Aus diesem Grunde kann man auch, wie bei anderen Zuckerarten, das Reduktionsvermögen zur quantitativen Bestimmung einer wässerigen Lösung von Cellobiose benutzen. So reduziert 1 g Cellobiose 153,13 ccm Fehlinglösung, also etwas mehr als Maltose, welche nur 128,5 ccm Fehlinglösung verbrancht. Die Kupferzahl der Cellobiose ist 143; (für Glukose beträgt diese Zahl 193).

Das Reduktionsvermögen zeigt die Gegenwart von freien Aldehydgruppen im Cellobiose-Molekül an.

Über die Anzahl dieser Aldehydgruppen gibt das Verhalten der Cellobiose zu Phenylhydrazin Aufschluß: Man erhält mit drei Molekülen Phenylhydrazin ein Produkt, welches nur zwei Phenylhydrazinreste enthält, wovon jedoch nur einer für die Aldehydreaktion verbraucht wurde, während der andere (in bekannter Weise wie bei Glukose) mit einer CH_2OH-Gruppe in Reaktion trat und auf diese Weise in Ammoniak und Anilin zerlegt wurde. Die so entstandene neue Carbonylgruppe aber nahm das dritte Molekül Phenylhydrazin auf. So kommt dem Osazon der Cellobiose, welches leicht und gut kristallisiert erhalten werden kann, die empirische Zusammensetzung: $C_{12}H_{20}O_9(NH.C_6H_5)_2$ zu[1]; daraus ergibt sich, daß die Cellobiose nur eine freie Aldehydgruppe enthält. Sie würde somit der Maltose entsprechen, die, als Biose aus zwei Molekülen Glukose aufgebaut, auch nur eine freie Aldehydgruppe besitzt.

Einen weiteren Beweis für das Vorhandensein nur einer freien Aldehydgruppe in der Cellobiose haben wir in dem Verhalten der Cellobiose bei der Oxydation:

Bei der Oxydation mittels Broms ergibt sie die einbasische Cellobionsäure.

Bei stärkerer Oxydation mittels Salpetersäure, erhält man zwar eine zweibasische Säure, nämlich die Zuckersäure[2]), woraus aber hervorgeht, daß diese stärkere Oxydation, die infolge der Eigenart des Oxydationsmittels gleichzeitig eine Hydrolyse ist, schon zur Aufspaltung des Cellobiose-Moleküls geführt hat, denn Zuckersäure ist ein Oxydationsprodukt der Glukose.

---

[1]) Skraup, Wiener Monatshefte 1901, S. 1032.

[2]) Maquenne und Goodwin a. a. O.

Die einbasische Cellobionsäure muß demnach den Cellobioserest noch intakt enthalten und dürfte erst durch Hydrolyse in ihre Bestandteile zerfallen, von denen der eine eine Säure sein müßte: In der Tat führt die Hydrolyse der Cellobionsäure (mittels verd. organischer Säuren) zu Glukonsäure und Glukose.

So kommen wir zu der Hydrolyse der Cellobiose selbst: Die Wasseraufnahme läßt, wie nach den bisher mitgeteilten Tatsachen zu erwarten ist, quantitativ zwei Moleküle Glukose entstehen. Fassen wir die Eigenschaften der Cellobiose zusammen, so läßt sie sich definieren als eine aus zwei Molekülen Glukose aufgebaute Biose mit einer reaktionsfähigen Aldehydgruppe. Die Beweisführung für diese Definition wird in bester Weise ergänzt durch die erst vor kurzer Zeit durch Bourquelot und Briedel gemachte Entdeckung, daß sich die Cellobiose auch bei der Einwirkung von Enzymen, hier von Emulsin, auf Glukose bildet[1]. Damit wäre eine Synthese der Cellobiose ermöglicht worden.

Die empirische Zusammensetzung der Cellobiose ist dieselbe wie die der Maltose, nämlich $C_{12}H_{22}O_{11}$; auch die empirische Zusammensetzung der Cellobionsäure und der aus Maltose entstehenden Maltobionsäure stimmen überein.

Somit wäre die Cellobiose isomer mit der Maltose, deren Struktur die folgende Formel veranschaulicht:

```
                      O
     CH2OH          C<
       |              H
       |            |
     CHOH           CHOH
       |            |
 I   CHO            CHOH
       |       |    |
     CHOH      |    CHOH
       |       |    |
     CHOH           CHOH
       |  -----|    |
     C ----- O -----CH2
       |
       H           II
```

und die Grundlagen der Konstitution dieser Verbindung als eines Glukosids müßten unter Berücksichtigung der optischen Isomerie in der Strukturformel der Cellobiose zum Ausdruck kommen.

Die Cellobiose (wie die Maltose) hat man sich also durch Zusammentritt zweier Glukosemoleküle entstanden zu denken,

---

[1]) Bourquelot und Bridel, Comptes rendus **168**, 1919, S. 1016 und Chem. Zentralbl. 1919 III/IV, S. 601.

während die Hydrolyse durch Aufnahme von einem Molekül Wasser den umgekehrten Weg darstellt:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2C_6H_{12}O_6,$$

wodurch die Sauerstoffbindung des Moleküls gesprengt wird und zwei neue Hydroxyle (an den Stellen I und II obiger Formel) entstehen.

Neuerdings wird eine andre Auffassung von der Struktur der Maltose vertreten[1]), nämlich die der Maltose als eines β-Glukose-α-Glukosids:

```
        ------O------
CH2OH·CHOH·CH·CHOH·CHOH·CHO
                          |
                          CH2·CHOH·CH·CHOH·CHOH·CHOH
                              |__________O__________|
```

Diese Struktur stützt sich auf das Ergebnis der Hydrolyse der methylierten Maltose (des Maltosemethyläthers). Durch erschöpfende Methylierung entsteht unter Eintritt von $8\,CH_3 \cdot O$-Gruppen ein Heptamethyl-Methylmaltosid, das bei der Hydrolyse unter Verlust einer Oxymethylgruppe (durch Verseifung) in Tetramethylglukose und Trimethylglukose zerfällt. Demnach muß in der Maltose die Aldehydgruppe des einen Glukosemoleküls mit der primären Alkoholgruppe des zweiten Moleküls ätherartig verbunden sein.

Für Tetramethylglukose ergibt sich diese Strukturformel:

$$CH_2O \cdot CH_3 \cdot CHO \cdot CH_3 \cdot CHOH \cdot CHO \cdot CH_3 \cdot CHO \cdot CH_3 \cdot C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix}$$

oder in der Laktonform:

```
CH2O·CH3·CHO·CH3·CH·CHO·CH3·CHO·CH3·CHOH;
                 |________O______________|
```

für Trimethylglukose;

```
CH2OH·CHO·CH3·CH·CHO·CH3·CHO·CH3·CHOH
              |_________O__________|
```

In Analogie mit dieser Auffassung wäre dann für die Cellobiose folgende Strukturformel wahrscheinlich:

```
            ------O------
CH2OH·CHOH·CH·CHOH·CHOH·CHO
                         |
        CHOH·CHOH·CHOH·CH·CH·CH2OH
        |__________O________|
```

und für das Cellobioseoktoazetat:

[1]) Irvine und Dick, Journ. Chem. Soc. **115**, 1919, S. 593 (Chem. Zentralbl. 1920 I, 157 und 158) und Haworth und Leitsch (ebenda, S. 158).

$$
\begin{array}{l}
CH_2O(COCH_3)\cdot CHO(COCH_3)\cdot CH\cdot[CHO(COCH_3)]\cdot CHO \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CHO\cdot CHO\cdot CHO\cdot CH\cdot CH\cdot CH_2O(COCH_3) \\
\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad COCH_3\ COCH_3\ COCH_3
\end{array}
$$

Der Unterschied der beiden isomeren Biosen Maltose und Cellobiose kommt in deren chemischem Verhalten zum Ausdruck: Während Maltose durch Hefe vergoren werden kann, ist dies bei Cellobiose nicht der Fall[1]). Auch die Osazone unterscheiden sich durch ihren verschiedenen Schmelzpunkt (Maltosazon: 206°, Cellobiosazon 198°). Auf die Verschiedenheit im Reduktionsvermögen wurde schon hingewiesen.

Auch die der Maltose einerseits und der Cellobiose andererseits voraufgehenden Abbauprodukte der entsprechenden Polyosen, die Dextrine, von denen oben die Rede war, sind durchaus verschieden; denn die Cellodextrine besitzen bedeutend niedrigeres Drehungs- und höheres Reduktionsvermögen als die Stärkedextrine. Infolge der Verschiedenheit im optischen Verhalten ist der Name „Dextrin" für die Celluloseabbauprodukte nicht zutreffend, denn er wurde s. Zt. dem „Stärkegummi" von Biot und Persoz deshalb gegeben, weil dieses Produkt die Ebene des polarisierten Lichtstrahls nach rechts dreht[2]).

Mit dieser Verschiedenheit der beiden Biosen und der Dextrine ist von neuem deutlich geworden, daß die beiden Muttersubstanzen Stärke und Cellulose grundverschiedene Stoffe sind, obgleich die junge Pflanze Cellulose aus Stärke aufbaut. Diesen Prozess hat man sich dann etwa so zu denken, daß aus Stärke zunächst Maltose und aus dieser weiter Glukose entsteht. Eine Anzahl von Glukosemolekülen aber würde dann zu der isomeren Biose, der Cellobiose kondensiert werden, und durch Kondensation der Cellobiose endlich würde Cellulose entstehen (Skraup).

Im Zusammenhang mit der Synthese der Cellobiose durch Enzyme steht die Tatsache, daß auch die Aufspaltung der Cellobiose in zwei Moleküle Glukose, wie Emil Fischer[3]) gezeigt hat, durch dasselbe Enzym, nämlich durch Emulsin möglich ist Auch hierdurch unterscheidet sich die Cellobiose von der Maltose, welche sich gegen Emulsin indifferent verhält; sie stimmt dagegen

[1]) Ganz geringe Gärwirkung ist beobachtet worden.

[2]) Prosiegel, a. a. O.

[3]) E. Fischer und Zemplén, Liebigs Annalen 1909, **365**, S. 1 und 1910, **372**, S. 254.

hierin überein mit dem Verhalten einer der Maltose isomeren Form, mit dem der Isomaltose.

Es ist leicht verständlich, daß man auch aus Abbauprodukten der Cellulose das Cellobioseazetat (und daraus die Cellobiose) erhalten kann, so lange diese Abbauprodukte noch den Charakter von Polyosen haben.

So kann man das mit dem eben beschriebenen, identische Azetat der Cellobiose aus Oxycellulose gewinnen[1]); daraus ist zu schließen, daß Oxycellulose noch Cellobiosegruppen enthält.

Auch Cellodextrine ergeben bei der Azetolyse das dem ersten identische Cellobioseazetat[2]) in sehr guter Ausbeute; momentan in Form eines Kristallbreis erhält man es, wenn man das Dextrin in wenig Essigsäureanhydrid löst, einige Tropfen konz. Schwefelsäure hinzugibt und nun die Lösung über freier Flamme schnell erhitzt. Hierzu geeignet sind allerdings nur diejenigen Dextrine, welche aus den weitgehend azetylierten Dextrinen (mit 67 % Essigsäure) regeneriert wurden.

Während nun, wie wir gesehen haben, die Sulfolyse der Cellobiose zu Glukose führt, liefert die Azetolyse der Cellobiose naturgemäß Glukoseazetat.

Durch diese wichtige Tatsache auch die letzte Lücke im sulfolytischen und azetolytischen Abbau der Cellulose geschlossen zu haben, ist das Verdienst Osts[3]). Dieser auf dem Gebiete so verdienstvolle Forscher konnte das Glukosepentaazetat in so guter Ausbeute und frei von Azetaten anderer Hexosen erhalten, daß hiermit die schon aus der Sulfolyse gezogene Schlußfolgerung bestätigt wird, daß nämlich die Cellulose nur aus Glukoseresten aufgebaut ist.

Das Glukosepentaazetat aus Cellulose erwies sich identisch mit dem, welches man unmittelbar aus Glukose erhalten kann (vom Schm.-P. 112°):

$$
\begin{array}{l}
CH_2O \cdot CO \cdot CH_3 \\
| \\
CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \\
| \\
CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \\
| \\
CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \\
| \\
CH \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \\
| \\
C{\overset{\displaystyle /\!\!/ O}{\underset{\displaystyle \backslash H}{}}}
\end{array}
$$

[1]) v. Hardt-Stremayr, Wiener Monatshefte 1907, S. 73.

[2]) Madsen a. a. O. S. 47 und 49.

[3]) Ost: Chemikerztg. 1912, S. 1099, Liebigs Annalen. 398, 1913, S. 313 und Berichte 1913, S. 2995.

Daß in der Glukose alle fünf Hydroxylgruppen azetyliert sind, ist leicht verständlich, insofern ja der Azetylierung die Hydrolyse, die Aufspaltung des Cellobioseazetats in zwei, jedoch zunächst nur vierfach azetylierte Glukosemoleküle voraufgeht, mithin auch hier wieder die Vermehrung der Hydrolyse (von 8 auf 10) deutlich wird.

Wie oben schon erwähnt, entsteht bei der Azetolyse der Cellulose neben Cellobiose eine isomere Biose: die Celloisobiose; sie wurde von Ost und Prosiegel[1]) entdeckt. Ihre Auffindung wurde dadurch ermöglicht, daß sie, zusammen mit den Glukoseazetaten, in Äther löslich ist, während die Cellobiose darin unlöslich bleibt. So können die Rohazetate voneinander getrennt und weiterhin in die einzelnen Azetate zerlegt werden. Durch Verseifung mit Barytlauge erhält man die Celloisobiose selbst.

Die Celloisobiose ist leicht löslich in warmem Wasser; sie kristallisiert daraus in feinen Nadeln und schmeckt schwach süß. Bei 165° beginnt sie zu sintern und schmilzt ohne Verfärbung bei 190°. Das spezifische Drehungsvermögen ist im Mittel + 23°. (Cellobiose: + 34,6°). Das Reduktionsvermögen beträgt 56,4% von dem der Glukose und 77,2% von dem der Cellobiose.

Celloisobiose zeigt gar keine Gärwirkung.

Wie die normale Biose läßt sich Celloisobiose durch Hydrolyse mittels verd. Säuren vollständig in Glukose überführen.

Celloisobiose liefert wie die normale Biose ein Osazon. Dieses schmilzt bei 155—160°; sein Stickstoffgehalt ist 10,4%, während sich für das einer Biose 10,77% berechnen (Osazon der Monose: 15,69%).

Aus Cellobiose sind eine Reihe von Derivaten gewonnen worden.

Das Reduktionsverfahren, durch welches Emil Fischer[2]) Glukose in Glukal und Hydroglukal überführte, läßt sich mit Erfolg auch auf die Cellobiose anwenden[3]).

Zu diesem Zweck geht man von Azetobromcellobiose (siehe unten) aus. Mit Zinkstaub in Gegenwart von Essigsäure reduziert, entsteht daraus zunächst Hexaazetylcellobial:

$$C_{26}H_{35}O_{17}Br + 2H = C_{24}H_{32}O_{15} + C_2H_4O_2 + HBr..$$

Bei der Verseifung mit Barytwasser liefert die Hydroverbindung das Cellobial $C_{12}H_{20}O_9$. Außerdem nimmt sie in Gegenwart von Platin in essigsaurer Lösung

[1]) Ost und Prosiegel: Zt. f. angew. Chemie 1920, S. 100 und Prosiegel a. a. O.

[2]) E. Fischer, Berichte 47, 1914, S. 196.

[3]) E. Fischer und Fodor, Berichte 47, 1914, S. 2057

leicht 2 Atome Wasserstoff auf unter Bildung von Azetylhydrocellobial $C_{24}H_{34}O_{16}$, aus dem wieder durch Verseifung mit Barytwasser Hydrocellobial, $C_{12}H_{22}O_{9}$, entsteht.

Die Beziehungen dieser Verbindungen zum Glukal und Hydroglukal konnte Fischer beweisen durch die Hydrolyse des Hydrocellobials mit Emulsin: Ähnlich der Cellobiose wird es von diesem Enzym ziemlich rasch gespalten in einen stark reduzierenden, gärungsfähigen Zucker (jedenfalls Glukose) und in Hydroglukal, das in krystallisierter Form gewonnen werden konnte.

Azetochlorcellobiose stellte Skraup[1]) dar durch Erhitzen einer Mischung von Cellobioseazetat mit Essigsäureanhydrid, in welches vorher trockenes Salzsäuregas eingeleitet wurde. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist $C_{26}H_{35}O_{18}Cl$.

Azetobromcellobiose, $C_{12}H_{14}O_{10}(C_2H_3O)_7Br$, gewannen E. Fischer und Zemplén[2]) durch Einwirkung von Bromwasserstoff auf Cellobioseoktoazetat in essigsaurer Lösung. Ebenso entsteht nach demselben Verfahren Azetojodcellobiose.

Beide Verbindungen gehen durch Behandlung mit Silberkarbonat in die schön kristalisierte Heptaazetylcellobiose über. Heptaazetylmethylcellobiosid, $C_{12}H_{14}O_8(O \cdot COCH_3)_7(OCH_3)$, stellte Skraup dar durch Einwirkung von Methylalkohol und Silberkarbonat auf Azetochlorcellobiose.

Aus dem Osazon der Cellobiose gewannen E. Fischer und Zemplén[3]) das Cellobioson, $C_{12}H_{20}O_{11}$.

Endlich haben Maquenne und Goodwin[4]) ein Cellobiosesemicarbazon, sowie ein Oxim und ein Hexaphenylurethan der Cellobiose dargestellt.

Fassen wir die Vorgänge bei der Azetylose nochmals zusammen, so ergibt sich folgende Reihe:

Cellulose — Azetate der hochmolekularen Dextrine (Celluloseazetate) — Azetate der niedrigmolekularen Dextrine (Cellodextrine) — Oktoazetat der Cellobiose und Isocellobiose — Pentaazetat der Glukose.

Im Anschluß an die Sulfolyse wollen wir uns über den Abbau der Cellulose mit anderen organischen Säuren unterrichten.

Den Abbau mittels konzentrierter Salzsäure können wir analog der Sulfolyse als Chlorolyse bezeichnen.

Schon im Jahre 1856 fand Béchamp, daß rauchende Salzsäure (38%ige) Cellulose zum Teil auflöst, und Flechsig stellte 1883 fest, daß die Cellulose hierbei in Glukose übergeht.

---

[1]) Skraup und König a. a. O.

[2]) E. Fischer und Zemplén, Berichte **43**, 1910 S. 2536.

[3]) E. Fischer und Zemplén, Liebigs Annalen **365**, 1909, S. 1.

[4]) Maquenne und Goodwin a. a. O.

Vollständige Lösung und quantitative Verzuckerung gelangen aber erst 1913 Willstätter und Zechmeister[1]), als sie eine noch stärkere Salzsäure als die rauchende auf Cellulose einwirken ließen.

Salzsäure von spez. Gew. 1,212 (entsprechend 41% HCl), die man durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die stärkste Salzsäure des Handels gewinnen kann, löst Cellulose, z. B. Baumwollwatte oder Filtrierpapier, schon nach wenigen Sekunden auf.

Ebenso schnell setzt auch die Hydrolyse ein; während unmittelbar nach der Auflösung die Cellulose noch als gequollene Cellulose ausfällbar ist, erweist sich schon nach einer Stunde ein beträchtlicher Teil hydrolysiert, was aus dem Reduktions- und dem Drehungsvermögen der Lösung hervorgeht. Nach ein bis zwei Tagen ist sämtliche Cellulose verzuckert. Die Ausbeute, nach Polarisation und Reduktionsvermögen berechnet, beträgt 95 bis 96% der Theorie.

Zur Ausführung der Hydrolyse, wobei im Hinblick auf die Bestimmung der Zuckerausbeute durch Polarisation und die dabei auftretende Mutarotation auf die Einhaltung bestimmter Chlorwasserstoffkonzentration der Zuckerlösung Rücksicht genommen wird, verfährt man nach der Vorschrift von Willstätter und Zechmeister folgendermaßen:

1,000 g bei 120° getrocknete Baumwolle[2]) werden in einem 100 ccm-Meßkolben mit Salzsäure von spez. Gew. 1,209 (39,9% HCl) übergossen, die zur Vermeidung von Chlorwasserstoffverlust auf 0° abgekühlt wurde, und mehrere Minuten stark geschüttelt. Die Baumwolle geht bis auf wenige dunkle Teilchen in Lösung. Dann bringt man die Temperatur auf 15°, füllt bis zur Marke mit Säure auf und dichtet den Stopfen mit Paraffin. Die Hydrolyse soll bei 15—16° vor sich gehen. Nach 22 Stunden wird die Flüssigkeit wieder auf 0° abgekühlt und von einer geringen Trübung durch eine Röhre mit Asbest abfiltriert. Die Filtration wird so ausgeführt, daß so wenig wie möglich Chlorwasserstoff verloren geht; zu diesem Zweck kühlt man den Filtrierkolben mit einer Kältemischung und vermeidet das Saugen. Dabei bedeckt man Trichter und Vorlage mit einer Glasglocke. Der immerhin unvermeidliche Verlust an Chlorwasserstoff wird unberücksichtigt gelassen, da er das Ergebnis nur wenig ungünstiger erscheinen läßt, als bei konstantem Chlorwasserstoffgehalt gefunden wird.

In der so erhaltenen Zuckerlösung bestimmt man die Ausbeute durch Polarisation und zur Kontrolle durch die Reduktionsmethode, z. B. nach Bertrand[3]). Willstätter und Zechmeister erhielten eine Ausbeute von 1,07 g = 96,3% der Theorie an Glukose.

[1]) Willstätter und Zechmeister, Berichte **46**, 1913, S. 2403.

[2]) Willstätter und Zechmeister verwendeten entfettete Baumwolle von Kahlbaum.

[3]) Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II, S. 181.

Nach den Ergebnissen, welche die Übertragung des Verfahrens in die Technik brachte, scheint eine Zerlegung des Prozesses wie bei der Sulfolyse in zwei Phasen, von denen die erste im Stehenlassen der Celluloselösung, die zweite im Verdünnen mit Wasser und Erhitzen der verdünnten Lösung besteht, nicht notwendig zu sein[1]), auch nicht, wenn stärkere als 1 %ige Celluloselösungen verzuckert werden sollen. Es muß deshalb angenommen werden, daß die befürchtete und naheliegende Zerstörung des Traubenzuckers durch die längere Einwirkung der hochkonzentrierten Salzsäure nicht eintritt. Für den technischen Prozeß ergäbe sich dadurch ein wesentlicher Vorteil: das Verfahren läßt sich von Anfang bis zu Ende in der Kälte durchführen. Als Rohstoff für den technischen Prozeß kommen Cellulose selbst oder Zellstoff nicht in Frage; das Verfahren wird erst von Bedeutung, wenn man von Holz oder anderen cellulosehaltigen Rohstoffen ausgeht.

Auch aus Holz konnten Willstätter und Zechmeister die gesamte Cellulose herauslösen, wobei, wie schon oben erwähnt, das Lignin zurückbleibt, und zwar in quantitativer Ausbeute (bei Fichtenholz z. B. 30 %), so daß man das Verfahren auch zur quantitativen Bestimmung des Lignins im Holze verwenden kann[2]).

Die Entfernung der Salzsäure aus der Zuckerlösung, welche zu Anfang der Technik Schwierigkeiten bereitete, scheint nunmehr auf dem Wege der Vakuumverdampfung gelungen zu sein. Nach dem, allerdings noch im Versuchsstadium befindlichen Verfahren der Goldschmidt-Akt.-Ges. in Mannheim-Rheinau soll man annähernd die theoretische Ausbeute an Glukose erhalten, somit etwas über 60 % des Holzes. Eine Durchführung der Verzuckerung im großen Maßstabe wäre von großer volkswirtschaftlicher Bedeutung.

Auch die Sulfolyse des Holzes hat die Technik während des Krieges wieder zum Leben erweckt. Der Zellstoffabrik Waldhof in Mannheim-Waldhof gelang es, den Bedarf an konzentrierter Schwefelsäure, der nach Flechsig noch das 10fache des Holzes betrug, erheblich herabzusetzen. Eine Durchführung des Verfahrens im großen aber scheiterte zunächst an der Schwierigkeit, die verbrauchte Schwefelsäure in geeigneter Form wiederzugewinnen. Ohne eine Wiedergewinnung der Säure aber ist eine Wirtschaftlichkeit des Verfahrens nicht denkbar.

Während des Krieges mußte man sich infolge der großen Knappheit an konzentrierten Säuren auf die Verfahren mit verdünnten Säuren beschränken. Auch mit solchen Säuren kann man endlich alle Cellulose in Glukose überführen; doch dauert der Prozeß unter diesen Umständen viel zu lange, und mit der Dauer der Erhitzung nimmt auch die Zerstörung des Traubenzuckers in der Lösung bedeutend zu, eine Erscheinung, die im allgemeinen schon lange bekannt ist, neuerdings aber durch systematische Versuche im Hinblick auf das technische Problem von Neumann mit Zahlen belegt wurde[3]).

---

[1]) Vergl. hierzu Ost, Berichte **46**, 1913, S. 2995.

[2]) Vergl. hierzu Heuser, Die Methoden zur Bestimmung des Lignins. Papierfabrikant **17**, 1919, S. 564 und Heuser, Die Gewinnung von Methylalkohol aus Lignin. Cellulosechemie (wissenschaftl. Beiblätter zum Papierfabrikant) **Nr. 6**, 1920; ferner: Becker, Papierfabrikant **17**, 1919, S. 1325 und Waentig und Kerenyi, Zellstoffchem. Abhandlungen Nr. 3, 1920.

[3]) Neumann, Dissertation Dresden 1910.

Das Verfahren mit verdünnten Säuren, welches bei erhöhtem Druck und entsprechender Temperatur durchgeführt wird, liefert eine wesentlich geringere Ausbeute an Glukose, im Durchschnitt nicht mehr als 25% vom Holz, sei es, daß man nach Even und Tomlinsen mit verdünnter Schwefelsäure, oder nach Windesheim und ten Doornkaat mit verdünnter Salzsäure oder endlich nach Classen mit schwefliger Säure bezw. einem Gemisch aller drei Säuren verzuckert.

Dagegen entfällt bei dem genannten Verfahren die Notwendigkeit, die Säuren wiederzugewinnen, da deren Menge, auf das Holz gerechnet, nur wenige Prozente beträgt.

Die Verfahren nach Windesheim und ten Doornkaat sowie das nach Classen sind während des Krieges in mehreren Fabriken im großen Maßstabe durchgeführt worden. Das Ziel war jedoch die Gewinnung von Alkohol.

Hierzu bedarf es nur einer Vergärung der von den anorganischen Säuren befreiten Zuckerlösung mittels Hefe und einer Destillation der vergorenen Lösung.

Bei der Verzuckerung des Holzes mit verdünnten Säuren gewinnt man eine Reihe von Nebenprodukten, da auch die Nichtcellulosestoffe des Holzes durch die Einwirkung der verd. Säuren verändert werden. So spaltet das Lignin hierbei Methoxylgruppen ab, die als Methylalkohol wiedergefunden wurden; die Pentosane des Holzes ergeben Furfurol, und aus dem Harz gehen Terpene und aromatische Kohlenwasserstoffe hervor. Neben Methylalkohol finden sich dann noch Azetaldehyd, Azeton und andere Ketone sowie organische Säuren, von diesen hauptsächlich Essigsäure, als deren Quelle sowohl das Lignin als auch die Cellulose und das Pentosan in Frage kommen. Alle diese Stoffe sind mit Wasserdampf flüchtig und befinden sich deshalb in den Abdämpfen der Autoklaven, in denen die Verzuckerung vorgenommen wird. Durch Kondensation der Abdämpfe und durch Destillation kann man die einzelnen Nebenprodukte gewinnen.

Fast so alt wie die Entdeckung der Zuckerbildung aus Cellulose und Holz durch Braconnot (1819) ist auch das technische Problem der Holzverzuckerung [1].

Bei der Chlorolyse der Cellulose sind als Zwischenprodukte Dextrine faßbar, nicht dagegen Cellobiose; doch ist die Bildung dieser Biose als Zwischenprodukt auch hier wahrscheinlich.

Bei der Verzuckerung von konzentrierteren als 1% Cellulose enthaltenden Lösungen wird die Ausbeute an Glukose etwas herabgedrückt durch die Bildung von Isomaltose. Diese entsteht, wie E. Fischer gezeigt hat [2], wenn man Glukose mit Salzsäure stehen läßt.

Auch mit konzentrieter Bromwasserstoffsäure (66%iger, vom spez. Gew. 1,78) kann die Cellulose quantitativ in Glukose

---

[1] Vergl. hierzu und zu den vorhergehenden Darlegungen: Heuser, Die Gewinnung von Alkohol aus Holz; Cellulosechemie Nr. 5, 1920; ferner die Dissertationen: Körner, Dresden 1907, Neumann, Dresden 1910 und Krull, Danzig 1916.

[2] E. Fischer, Berichte 1890, S. 3687 und 1895, S. 3024.

übergeführt werden (Bromolyse); ebenso ist dies der Fall bei der Einwirkung von konzentrierter Fluorwasserstoffsäure[1]).

Anders verläuft die Bromolyse dagegen, wenn man Bromwasserstoff in Gegenwart eines indifferenten Verdünnungsmittels wie Chloroform oder Äther auf Cellulose einwirken läßt. Nimmt man diese Operation in der Hitze und unter Anwendung eines verschlossenen Gefäßes vor, so entsteht in einer Ausbeute von 33% ω-Brommethylfurfurol, d. h. ein Furfurol, in dem das Wasserstoffatom der ω-CH-Gruppe durch eine CH_2-Br-Gruppe ersetzt worden ist[2]).

```
CH— —CH                      CH— —CH
||     ||                    ||     ||
CH     C · C=O        (CH2Br)C     C · C=O
  \   /       \H             \   /        \H
    O                          O
```

Furfurol — ω-Brommethylfurfurol

Das Vorhandensein der $CH_2 \cdot Br$-Gruppe läßt darauf schließen, daß primär ein anderes Produkt vorgelegen haben muß. Es ist leicht einzusehen, daß dieses das Oxymethylfurfurol ist:

```
           CH— —CH
           ||     ||
   (CH2OH)C      C·C=O
            \   /     \H
              O
```

Durch Einwirkung von Bromnatrium entsteht daraus Brommethylfurfurol:

$$\underset{|}{CH_2} \cdot OH + HBr = H_2O + \underset{|}{CH_2}Br.$$

Umgekehrt kann man aus der Bromverbindung durch die Einwirkung von Silberazetat wieder das Oxymethylfurfurol erhalten[3]).

Auch der hier in Rede stehende Prozeß wird sich deshalb sehr wahrscheinlich in der Weise vollzogen haben, daß zunächst Oxymethylfurfurol und dann erst die Bromverbindung entsteht.

Der Bromwasserstoff wirkt also in diesem Falle hydrolysierend und bromierend.

Das Oxymethylfurfurol aber ist auch wiederum erst ein sekundäres Produkt der Hydrolyse, denn es entsteht, wenn

---

[1]) Willstätter und Zechmeister a. a. O.

[2]) Fenton und Gostling, Journ. Chem. Soc. 1901, S. 361 u. 807 u. Chem. Zentralbl. 1901, I, S. 679.

[3]) Erdmann, Berichte 1910, S. 2391; vergl. auch van Ekenstein und Blanksma, Berichte 1910, S. 2360.

Hexosen (Glukose oder Fruktose) mit verd. Säuren, z. B. Halogenwasserstoffsäuren erhitzt werden, unter Wasserabspaltung[1]):

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2OH \end{array} - 3\,H_2O = (CH_2OH)C\overset{CH=CH}{\underset{O}{\diagdown\diagup}}C\cdot C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix}$$

Fruktose — Oxymethylfurfurol

Die Bildung aus Glukose veranschaulicht die folgende Gleichung, wobei die Glukose für diesen Fall etwas anders als üblich geschrieben ist:

$$CH_2OH\cdot\overset{CHOH-CHOH}{\overset{|}{C}HOH\quad \overset{|}{C}HOH}\cdot C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix} - 3\,H_2O = (CH_2OH)C\overset{CH=CH}{\underset{O}{\diagdown\diagup}}C\cdot C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{smallmatrix}.$$

Oxymethylfurfurol ist das Zwischenprodukt bei der Bildung von Lävulinsäure; dies ist bekanntlich eine allgemein charakteristische Reaktion der Hexosen und beruht auf der Aufnahme von zwei Molekülen Wasser, wobei außerdem Ameisensäure entsteht:

$$C_6H_6O_3 + 2\,H_2O = CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COOH + HCOOH$$

Oxymethylfurfurol — Lävulinsäure.

Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff in der Hitze wird die Cellulose somit zunächst bis zur Glukose abgebaut, und der gesamte Prozeß der Brommethylfurfurolbildung vollzieht sich offenbar in drei Phasen:

1. Hydrolyse der Cellulose bis zur Glukose,
2. Wasserabspaltung aus der Glukose und Bildung von Oxymethylfurfurol und
3. Bromierung des Oxymethylfurfurols zu Brommethylfurfurol.

Nach anderer Auffassung wird angenommen, daß nach der Hydrolyse der Cellulose bis zur Glukose zunächst Bromwasserstoff an das Glukosemolekül angelagert, dann aber zusammen mit drei Molekülen Wasser wieder abgespalten und endlich wieder angelagert wird[2]):

---

[1]) Kirmayer, Chemikerztg. 1895, S. 1004 und van Ekenstein und Blanksma, Berichte 1910, S. 2355.

[2]) Hess, Zeitschr. f. Elektrochemie 26, 1920, S. 234. — Die Glukose ist unten mit der Laktonformel wiedergegeben

$$\underset{\substack{| \\ OH}}{CH}\cdot CHOH - CH \underbrace{\qquad}_{O} - CH - CHOH - CH_2OH + HBr \longrightarrow$$

$$\underset{\substack{OH\ OH}}{CH} - CHOH - CHOH - CHBr - CHOH - CH_2OH - 3\,H_2O - HBr \longrightarrow$$

$$\underset{\substack{\| \\ O}}{HC}\cdot C \overset{CH = CH}{\underset{O}{\diagdown\diagup}} C - CH_2OH \xrightarrow{HBr} \underset{\substack{\| \\ O}}{HC}\cdot C \overset{CH = CH}{\underset{O}{\diagdown\diagup}} C - CH_2Br.$$

Da die Bildung von Oxymethylfurfurol aus Ketosen wesentlich lebhafter vor sich geht als aus Aldosen, so haben Fenton und Gostling sowie Cross und Bevan angenommen, daß an dem Aufbau der Cellulose auch Ketosen beteiligt bezw. Keton-Gruppen im Cellulosemolekül enthalten sind. Abgesehen davon, daß bei keiner Hydrolyse der Cellulose bisher das Auftreten einer Ketose beobachtet worden, eine derart verlaufende Hydrolyse also a priori unwahrscheinlich ist, haben van Ekenstein und Blanksma gezeigt, daß auch Aldosen, z. B. Glukose, bei genügend langer Erhitzung reichliche Mengen Oxymethylfurfurol liefern. Durch wiederholte Erhitzung kann sogar die gesamte Menge der angewandten Glukose in Oxymethylfurfurol verwandelt werden. So ist diese Möglichkeit auch bei dem Versuch von Fenton und Gostling gegeben, da hier ja unter Druck erhitzt wird. Die genannten haben übrigens einerseits neben Brommethylfurfurol auch Glukose nachweisen können[1]) (diese kann mittels Wasser vom Brommethylfurfurol getrennt werden), andererseits auch aus Glukose selbst Brommethylfurfurol erhalten.

Brommethylfurfurol kristallisiert in orangegelben, durchscheinenden Prismen und schmilzt bei 59,5—60,5°. In kaltem Wasser ist es unlöslich, in verd. Alkalien löst es sich mit orangegelber Farbe.

Mit Chlorwasserstoff erhält man unter denselben Bedingungen Chlormethylfurfurol. Auch aus Stärke ist auf diese Weise Brom- und Chlormethylfurfurol erhalten worden.

Auf die Bedeutung der Entstehung von Brommethylfurfurol aus Cellulose für deren Konstitution wird weiter unten eingegangen.

Wir kommen zur zweiten Abteilung des Celluloseabbaus, zur trockenen Destillation.

Das Studium des Abbaus hat in erster Linie den Zweck, uns ein Bild von der Zusammensetzung des fraglichen Stoffes zu geben. Wir versuchen die einzelnen Bausteine, aus denen das geheimnisvolle Gebäude errichtet ist, bloßzulegen, um ihre Art festzustellen. Die durch chemischen Eingriff gewonnenen Teile des Stoffes aber müssen noch möglichst viel von seiner ursprünglichen Natur er-

[1]) Fenton und Gostling a. a. O., 1901, S. 17 und 166. — Vergl. ferner: Dieselben, a. a. O., 1898, S. 554; 1899, S. 423; 1903, S. 191 und M. Gostling, Zeitschr. f. Farben- und Textilindustrie 1903, S. 191 und 447.

kennen lassen, wenn untrügerische Schlüsse gezogen werden sollen. Daraus folgt die Mahnung, den Abbau nicht so weit zu treiben, daß schließlich nur noch allzu kleine Spaltstücke übrig bleiben, so wie sie durch Abbau aus manchen anderen, aber ganz anders zusammengesetzten Stoffen auch entstehen.

Während nun die Sulfolyse und noch mehr die Azetolyse diese Bedingungen des Abbaues in vorzüglicher Weise erfüllen, kann man dies von dem Verfahren der unter gewöhnlichem Druck vorgenommenen trockenen Destillation nicht in dem Maße behaupten. Dazu ist es viel zu gewaltsam.

Die hohe Temperatur, welche zur Verkohlung der Cellulose notwendig ist — diese beträgt mehr als 250° —, bringt die bei niedriger Temperatur primär gebildeten Produkte wieder zum Zerfall; ferner sind bei der so vor sich gehenden Vermehrung der Stoffe Reaktionen zwischen diesen möglich und endlich vollziehen sich Umwandlungen eines Stoffes in einen anderen, z. T sogar von aliphatischen in aromatische Körper, und gasförmige Zersetzungsprodukte entstehen in großer Menge.

So wird das Bild, welches die trockene Destillation vom Abbau der Cellulose ergibt, äußerst kompliziert, und die Rückschlüsse, welche man daraus auf die Zusammensetzung der Cellulose selbst ziehen möchte, sind nur in seltenen Fällen eindeutig.

Mit einer gewissen Vorsicht mögen deshalb die Ergebnisse der trockenen Destillation in solchen Fällen gewertet werden, in denen sich solche Rückschlüsse aufdrängen.

Die älteren Untersuchungen über die trockene Destillation der Cellulose von Ramsay und Chorley, von Cross und Bevan u. a. können übergangen werden, da exaktere Versuche aus neuerer und neuester Zeit vorliegen[1]).

Es sei noch vorausgeschickt, daß die trockene Destillation der Cellulose in erster Linie im Hinblick auf den technischen Prozeß studiert worden ist, nämlich auf die trockene Destillation des Holzes, welche ja, in großem Maßstabe angewandt, noch heute die Hauptquelle für die Gewinnung von Methylalkohol und Essigsäure ist.

Die wissenschaftliche Erforschung dieses technischen Prozesses hatte u. a. zum Ziel, erkennen zu lehren, welche der ge-

---

[1]) P. Klason. Ztschr. f. angew. Chemie 1909, S. 1205 (vergl. auch 1910, S. 1252). Weitere Litteratur siehe unten.

nannten und der vielen anderen Stoffe, die besonders im Holzteer enthalten sind, aus der Cellulose und welche aus den übrigen Bestandteilen des Holzes, insbesondere aus Lignin und Pentosan entstehen.

Bei der Erörterung der Ergebnisse der trockenen Destillation von Cellulose werden wir deshalb auch den technischen Prozeß hier und da berühren.

Da bei der technischen Holzverkohlung außer Essigsäure und Methylalkohol auch Holzkohle gewonnen werden soll, so ist hohe Temperatur notwendig.

Legt man der wissenschaftlichen, experimentellen Untersuchung die Bedingungen des technischen Prozesses zugrunde, so ergibt sich, daß bei Erreichung der hohen Temperatur, welche mit 270° als die kritische bezeichnet werden kann, die Bildung von Essigsäure und anderen Säuren sowie von zahlreichen anderen flüchtigen Stoffen zum größtenteil bereits beendet ist, da diese Stoffe schon bei viel niedrigerem Erhitzungsgrad auftreten.

Methylalkohol wird bei der trockenen Destillation der Cellulose überhaupt nicht gebildet. Er stammt, wie schon früher indirekt durch Klason und neuerdings durch Büttner und Wislicenus[1]) sowie vom Verfasser dieses Buches direkt gezeigt werden konnte, nur aus dem Lignin, da nur dieses Methoxylgruppen besitzt[2]).

Die hohe Temperatur von 270° bewirkt eine sehr erhebliche Zersetzung des bei dieser Temperatur etwa noch vorhandenen Celluloserestes und der schon vorher abgespaltenen, nicht flüchtigen Verbindungen. Diese Zersetzung ist so stark, daß dabei Wärme frei wird und die Temperatur von selbst um etwa 80° steigt. Der Prozeß verläuft also exothermisch. Die Zersetzung wird ferner deutlich an der großen, zwischen 270° und 350° auftretenden Produktion an Gasen. Von diesen bestehen 75% aus Kohlendioxyd; bei weiterer Temperatursteigerung wird, aber in der Hauptsache sekundär, immer mehr Kohlenoxyd gebildet. Gegen Ende dieser Reaktionsperiode tritt auch Methan auf; bei 400° hört die Gasentwickelung fast auf.

Die trockene Destillation der Cellulose kann ganz allgemein als eine Verkohlung unter Wasserentziehung und Abspaltung von Kohlendioxyd betrachtet werden.

---

[1]) Büttner und Wislicenus, Journ. f. praktische Chemie 1909, S. 177.

[2]) Heuser und Skiöldebrand, Zeitschr. f. angew. Chemie 1919, S. 41, und Heuser und Schmelz, Cellulosechemie Nr. 6, 1920.

Durch Ermittlung des Kohlenstoff- Wasserstoff- und Sauerstoffgehaltes der sämtlichen Reaktionsprodukte läßt sich der Prozeß nach Klason veranschaulichen durch die Gleichung:

$$8\ C_6H_{10}O_5 = \underset{\text{Cellulose-Kohle}}{C_{30}H_{18}O_4} + 23\ H_2O + 4\ CO_2 + 2\ CO + \underset{\text{übrige Produkte.}}{C_{12}H_{10}O_3}$$

Der Verlauf dieses Prozesses ist in erster Linie von der Temperatur abhängig, und, sobald die Temperatur über 270° steigt, wächst die Zersetzungsgeschwindigkeit bedeutend.

Aber schon bei 100° und unter dieser Temperatur findet nach Klason eine, wenn auch sehr langsam verlaufende Zersetzung der Cellulose statt.

Daß Zellstoffe bei 100° schon geringe Zersetzung erleiden, hat H. Hofmann gezeigt[1]); von Renker[2]) konnte der Befund jedoch nicht bestätigt werden. Auch das Materialprüfungsamt konnte bei 100° keine Zersetzung beobachten[3]). Die Frage ist von Bedeutung im Hinblick auf die Trockengehaltsbestimmung von Cellulose, insbesondere von Zellstoffen, die je nach Gewicht gehandelt werden. Bleibt man mit der Temperatur unter 100°, so dauert es sehr lange, bis die Cellulose alle Feuchtigkeit abgegeben hat. Praktisch brauchbare Zahlen gewinnt man, wenn man nach dem Vorschlag von Schwalbe[4]) das Wasser des Zellstoffs durch Destillation mittels Petroleum entfernt. Wenn auch hierbei bis auf 120° erhitzt wird, so dürfte die Gegenwart des indifferenten Lösungsmittels die Zersetzung der Cellulose auf ein sehr geringes Maß beschränken.

Die Ausbeuten an flüssigen, gasförmigen und festen Produkten bei der trockenen Destillation der Cellulose finden sich in folgender Tabelle zusammengestellt[5]).

Wasser		34,52 %
Essigsäure		1,39 „
Azeton		0,07 „
Teer		4,18 „
Gase	CO_2	10,35 „
	C_2H_4	0,17 „
	CO	4,15 „
	CH_4	0,27 „
Übrige organische Stoffe		5,14 „
Kohle		38,82 „
Verlust		0,94 „
		100,00 %

---

1) H. Hofmann, Dissertation Göttingen 1906.
2) M. Renker, Dissertation Berlin 1909.
3) Papierztg. 1909, S. 3127.
4) Schwalbe, Ztschrft. f. angew. Chemie 1908, S. 400.
5) Klason, a. a. O.

Wir sehen daraus, daß die Cellulose nur wenig Teer ergibt, im Gegensatz zum Lignin, bei dem mehr als das dreifache, nämlich 13 % gefunden wurden, so daß man bei der trockenen Destillation des Holzes das Lignin als Hauptquelle des Teers anzusehen hat[1]).

Was die Bildung von Azeton anbelangt, so ist diese vielleicht auch eine sekundäre Reaktion, derart daß sie durch Zersetzung der Essigsäure zustande kommt:

$$\frac{CH_3 \cdot COOH}{CH_3 \cdot COOH} = H_2O + CO_2 + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3.$$

Hierfür spricht die Möglichkeit, Azeton auf diese Weise direkt aus Essigsäure zu erhalten, wenn man deren Dämpfe nach dem Verfahren von Morton in Gegenwart von Katalysatoren auf höhere Temperatur erhitzt[2]).

Die Kohle aus Cellulose zeigt fast dieselbe Zusammensetzung wie die der Steinkohle; ihr Wasserstoffgehalt ist jedoch etwas niedriger. Steinkohle ist ja aus der Cellulose der Pflanzen früherer Erdperioden entstanden, offenbar auf Grund eines ähnlichen Vorganges, wie ihn hier das Experiment zustande bringt; denn auch in der Natur geht unter Temperaturerhöhung eine Wasserentziehung, also eine Abspaltung von Wasserstoff und Sauerstoff, mit einer entsprechenden Anreicherung an Kohlenstoff Hand in Hand.

In überzeugenderer Weise läßt sich der Prozeß der natürlichen Kohlenbildung bis zu einem gewissen Grade nachahmen, wenn man die Erhitzung der Cellulose unter hohem Druck und in Gegenwart von Wasser vornimmt[3]). Das Wasser dient hier dazu, um die zur Erzielung des hohen Druckes (von 150 Atm.) notwendige hohe Temperatur zu mäßigen, gleichsam abzuleiten, damit die Cellulosekohle nicht weiter zersetzt wird in Kohlenwasserstoffe und Koks.

In der Tat entsteht bei diesem Prozeß eine Kohle, welche mit der Steinkohle identisch ist, somit auch denselben Wasserstoffgehalt wie diese besitzt.

Wir kommen nunmehr zu den einzelnen Reaktionsprodukten, welche außer den schon genannten bei der trockenen Destillation der Cellulose auftreten.

Es sei noch bemerkt, daß der Teer noch wenig untersucht worden ist; man weiß jedoch, daß er in der Hauptsache aus Phe-

---

[1]) Heuser und Skiöldebrand a. a. O.

[2]) Kunststoffe 1919, S. 303.

[3]) Bergius, Chemikerztg. 1913, S. 977 und 1236.

nolen besteht. Daß hinsichtlich der Phenole aromatische Komplexe in der Cellulose etwa vorgebildet sind, kann nicht angenommen werden; diese hätten sich dann auf andere Weise auch schon zeigen müssen. So bleibt nur die, allerdings auch wahrscheinlichste Annahme, daß die Phenolbildung unter dem Einfluß der hohen Temperatur durch Umwandlung aliphatischer Substanzen in aromatische zustande kommt.

Solche Umwandlungen sind ja, wie z. B. der von Berthelot zuerst beobachtete Übergang von Azetylen in aromatische Kohlenwasserstoffe, aus der organischen Chemie bekannt. Es ist anzunehmen, daß die Phenolbildung nicht, wie man annehmen könnte, ein sekundärer Prozeß ist, sondern den primären Vorgang darstellt.

Waren Phenole unter den Reaktionsprodukten der Cellulosedestillation auch schon früher[1]) beobachtet worden, so gelang ihre Isolierung doch erst vor einigen Jahren[2]).

Aus dem wässerigen Destillat von 20 kg Baumwolle hat Wichelhaus mit Benzoylchlorid nach der Schotten-Baumannschen Reaktion das normale Phenol, die Carbolsäure (C_6H_5OH) als Benzoat abgeschieden.

Andere Phenole, wie Kresol und dergl. konnten nur in äußerst geringer Menge aufgefunden werden. So erhielt Sarasin[3]) bei der trockenen Destillation der Cellulose unter gewöhnlichem Druck aus dem Teer 1,3‰ des Ausgangsmaterials an Kresol.

Ferner konnten im Teer außer Phenol mit Sicherheit nachgewiesen werden: Azeton, Methyläthylketon, Furan, Methylfuran, 2,5-Dimethylfuran, Tri- und Tetramethylfuran, ferner Fettsäuren (Essigsäure) und Toluol in Spuren.

Dieselben Produkte erhielt Sarasin auch bei der in Gegenwart von Zinkstaub vorgenommenen Destillation der Cellulose.

Das bunte Gemisch dieser Stoffe zeigt von neuem, wie sehr das Auftreten von sekundären und tertiären Reaktionen durch den Prozeß der Trockendestillation begünstigt wird.

Eine weitere Reihe von Reaktionsprodukten wurde durch E. Erdmann und Schäfer aufgefunden[4]).

---

1) Cross und Bevan, Cellulose S. 68.
2) Wichelhaus, Berichte 1910, S. 2922.
3) Chem. Zentralbl. II, S. 528 (1918).
4) E. Erdmann und Schäfer, Berichte 1910, S. 2398.

Aus dem wässerigen Destillat von 9 kg Filtrierpapier erhielten die Genannten durch Extraktion mittels Äther, nach der Neutralisation mit Soda, etwa 400 g eines Öles, das bei der fraktionierten Destillation im hohen Vakuum folgende Stoffe ergab: Oxymethylfurfurol, Furfurol, Formaldehyd, Maltol und γ-Valerolakton.

Eine Erklärung für die Entstehung des Oxymethylfurfurols bei der trockenen Destillation der Cellulose ist auch hier durch die Wasserabspaltung aus den Glukoseresten der Cellulose bezw. aus einer sekundär gebildeten Glukose gegeben:

$$\begin{array}{l} \qquad\quad CHOH-CHOH \\ CH_2OH\cdot \overset{|}{C}HOH \quad \overset{|}{C}HOH\cdot C\langle{}^{O}_{H} - 3\,H_2O \end{array} = (CH_2OH)\cdot \underset{\diagdown O \diagup}{\overset{CH \text{---} CH}{C \quad\quad C}}\cdot C\langle{}^{O}_{H}$$

Man könnte deshalb in dieser Reaktion, wie bei der Bildung von Brommethylfurfurol aus Cellulose, eine Stütze für die Anschauung sehen, daß die Cellulose aus Glukoseresten aufgebaut ist.

In größerer Menge als Oxymethylfurfurol tritt aber bei der trockenen Destillation das Furfurol auf.

Nehmen wir an, daß das Filtrierpapier, welches Erdmann und Schäfer destillierten, frei von Pentosan war, was wohl zutrifft, so müssen wir nach einer anderen Erklärung für die Bildung des Furfurols suchen, als sie für das Auftreten dieses Körpers bei der trockenen Destillation des Holzes gegeben ist. Eine unmittelbare Bildung des Furfurols aus der Cellulose oder den Glukoseresten wäre nicht ohne weiteres denkbar, da diese, durch Wasserabspaltung, nur aus Zuckern mit fünf Kohlenstoffatomen möglich ist, z. B. aus Xylose:

$$\begin{array}{l} CHOH-CHOH \\ \overset{|}{C}H_2OH \quad CHOH\cdot C\langle{}^{O}_{H} - 3\,H_2O \end{array} = \underset{\diagdown O \diagup}{\overset{CH \text{---} CH}{CH \quad\quad C}}\cdot C\langle{}^{O}_{H}$$

Solche Zuckerarten sind aber bei den bisher bekannten Zersetzungsreaktionen der Cellulose nicht beobachtet worden. Man müßte denn annehmen, daß der Trockendestillationsprozeß zum Teil auch in einer Oxydation besteht und daß somit die hierbei entstehende Oxycellulose das Furfurol liefert.

Am naheliegendsten ist wohl die Vermutung, daß wenigstens ein Teil des Furfurols aus dem Oxymethylfurfurol hervorgeht, derart, daß dieses Formaldehyd abspaltet:

$$\underset{\text{Oxymethylfurfurol}}{(CH_2OH)\cdot C\overset{CH=CH}{\diagdown O \diagup}C\cdot C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}} = H\cdot C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix} + CH\overset{CH=CH}{\diagdown O \diagup}C\cdot C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{smallmatrix}$$

Die Bildung von Formaldehyd wäre leicht verständlich, da die CH_2OH-Gruppe im Oxymethylfurfurol sehr beweglich und leicht abspaltbar ist, wie auch in andern derartigen Verbindungen, die diese Doppelnatur eines Aldehyds und Alkohols besitzen.

Das Experiment zeigt, daß beim Erhitzen des Oxymethylfurfurols auf 160° Furfurol entsteht; Formaldehyd konnte allerdings nicht nachgewiesen werden, doch hat sich dieser möglicherweise verflüchtigt[1]).

Das Auftreten von Formaldehyd bei der trockenen Destillation der Cellulose fände dann durch denselben Vorgang seine Erklärung. Jedoch dürfte die Zersetzung von Oxymethylfurfurol nicht die einzige Ursache sein. Auch durch Zersetzung einer ganzen Reihe anderer Verbindungen, nicht nur solcher, welche die Gruppierung $CH_2OH\cdot C$ enthalten, kann Formaldehyd entstehen. So wird die Bildung von Formaldehyd hauptsächlich eine sekundäre Reaktion sein.

Aus dem Auftreten von Formaldehyd und von Ameisensäure bei der trockenen Destillation sowohl als auch bei andern mit der Cellulose ausgeführten Reaktionen, z. B. bei der Erhitzung unter Druck mit anorganischen Säuren, hat man andrerseits geschlossen, daß das Cellulosemolekül neben Azetylgruppen, deren Vorhandensein man aus der Entstehung von Essigsäure aus der Cellulose ableitet, auch schon Formylgruppen enthält[2]).

Wenn auch, wie aus der Esterbildung der Cellulose mit Ameisensäure hervorgeht, die Einführung solcher Formylgruppen in das Cellulosemolekül möglich ist, so ist doch das Vorhandensein solcher Gruppen in der reinen Cellulose als sehr unwahrscheinlich zu bezeichnen. Daselbe gilt hinsichtlich der Azetylgruppen. Jedenfalls reichen die experimentellen Beweise für solche Annahmen bisher nicht aus.

Die Bildung von Maltol könnte insofern für die Erkenntnis der Konstitution der Cellulose von Bedeutung sein, als sie uns auf eine Formel der Cellulose hinweist, die von Green aufgestellt worden ist und für deren Beweis die Bildung von Maltol noch nicht angeführt worden ist (siehe später).

Das Maltol wurde von Erdmann und Schäfer in derselben Fraktion aufgefunden, aus der diese das Oxymethylfurfurol isolierten.

---

[1]) Erdmann, Berichte 1910, S. 2394.

[2]) Cross, Berichte 1910, S. 1526.

Da die Ausbeute nur sehr gering gewesen zu sein scheint, so ist bei einem Rückschluß auf die Konstitution der Cellulose immerhin noch Vorsicht geboten.

Maltol, das auch aus geröstetem Malz[1]) und aus den Nadeln der Weißtanne sowie bei der trockenen Destillation der Stärke entsteht[2]), ist ein Derivat des hypothetischen Pyrons mit der Atomgruppierung:

$$\begin{array}{l} CH{-}CO{-}CH \\ \| \qquad\quad \| \\ CH{-}CO{-}CH \end{array}$$

Es besitzt folgende Konstitution:

$$\begin{array}{l} CH{-}CO{-}C(OH) \\ \| \qquad\quad \| \\ CH{-}O{-}C \cdot CH_3 \end{array}$$

Auch nur in geringer Menge tritt das γ-Valerolakton auf, das Lakton der Oxy-Valeriansäure:

$$CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \longrightarrow CH_3 \cdot \underset{\lfloor________ O ________\rfloor}{CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO}$$

Die Bildung dieses Produktes bei der trockenen Destillation der Cellulose läßt keine besonderen Schlüsse auf deren Konstitution zu, da Oxyvaleriansäure offenbar erst zufolge einer Reihe von sekundären Reaktionen entsteht. So könnte man sich vorstellen, daß das Valerolakton hier durch Reduktion von Lävulinsäure entstanden ist, deren Bildung wieder auf Zersetzung von Oxymethylfurfurol zurückzuführen wäre:

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH \longrightarrow \underset{\text{Oxyvaleriansäure.}}{CH_3 \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH}$$

Während, wie oben dargelegt wurde, die Methode der trockenen Destillation unter gewöhnlichem Druck im allgemeinen als viel zu gewaltsam und deshalb als zu unsicher betrachtet werden muß, wenn aus den Ergebnissen Schlüsse auf die Natur der Cellulose gezogen werden sollen, so ist die Anwendung von vermindertem Druck bei diesem Verfahren eher geeignet, einen Einblick in den Aufbau des Cellulosemoleküls zu geben. Bei der wesentlich gemilderten Temperatur werden die zahlreichen sekundären Reaktionen erheblich eingeschränkt, der Prozeß konzentriert sich gleichsam auf wenige primäre Hauptprodukte. Von diesen aber ist eines von besonderem Interesse.

---

[1]) Brand, Berichte 1894, S. 806.
[2]) Erdmann, Berichte 1910, S. 2404.

Die trockene Destillation der Cellulose im Vakuum wurde zum ersten Male von Pictet und Sarasin[1]) ausgeführt.

Außer einer geringen Menge von wässerigem Destillat, von Teer und Kohle erhielten diese einen kristallisierten Körper vom Schm.-P. 179,5 — 180°, in einer Ausbeute von 30% der angewandten Cellulose.

Unterwirft man diesen kristallisierten Körper der Destillation unter gewöhnlichem Druck, so ergibt er dieselben Produkte, welche man bei der trockenen Destillation der Cellulose selbst unter gewöhnlichem Druck erhält. Daraus wäre zu schließen, daß der fragliche kristallisierte Körper auch bei der Destillation der Cellulose unter gewöhnlichem Druck entsteht, weiterhin aber in jene Produkte umgewandelt wird, welche das Ergebnis dieser Destillation sind.

Die Vakuumdestillation erlaubt somit, ein primär gebildetes Produkt zu fassen, ehe es infolge allzu gewaltsamer Einwirkungen der Beobachtung entgeht.

Um die Natur des neuen Körpers kennen zu lernen, wollen wir sehen, welche Eigenschaften er besitzt und welche Art von Reaktionen er eingeht. Diese Eigenschaften und Reaktionen sind folgende:

1. Seine empirische Zusammensetzung ist dieselbe wie die der Cellulose: $C_6H_{10}O_5$.
2. Das Molekulargewicht liegt sehr nahe dem berechneten von 162, also innerhalb einer Größenordnung, in der sich die einfachen Zuckerarten bewegen.
3. Die wässerige Lösung besitzt Drehungsvermögen; sie ist linksdrehend.
4. Der Körper hat keinen ungesättigten Charakter, denn er ist gegen Jod und Brom unempfindlich.
5. Er besitzt kein Reduktionsvermögen und reagiet nicht mit Phenylhydrazin.
6. Er ist mit Hefe nicht vergärbar, auch nicht mit Emulsin oder anderen Enzymen spaltbar.
7. Mit Azetylchlorid sowie mit Benzoylchlorid ergibt er Triazetate bezw. Tribenzoate. Die Zusammensetzung dieser Körper ist $C_6H_7O_2(O \cdot CO \cdot CH_3)_3$ bezw. $C_6H_7O_2(O \cdot CO \cdot C_6H_5)_3$.
8. Seine wichtigste Eigenschaft aber besteht darin, das er, mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, rechtsdrehend und ver-

[1]) Pictet und Sarasin, Helvetica chimica Acta 1918, S. 87—96 (Heft 1).

gärbar wird: Er geht hierbei in Glukose über; diese konnte als Osazon identifiziert werden (Schm. P. 204°).

Aus diesem Verhalten des Körpers ergeben sich folgende Tatsachen:

1. Er besitzt keine Aldehyd- oder Ketongruppe.
2. Er enthält drei Hydroxyle.
3. Er ist gesättigt und widerstandsfähig.
4. Er ist ein Anhydrid der Glukose.

Diese Tatsachen sowie die übrigen Eigenschaften des Körpers finden wir wieder bei einem Körper von derselben Zusammensetzung, welcher durch Hydrolyse von Glukosiden erhalten und linksdrehendes Glukosan, Lävoglukosan, genannt worden ist[1]).

Da auch die physikalischen Konstanten des untersuchten Körpers und des Lävoglukosans identisch sind, so besteht kein Zweifel, daß der fragliche Körper Lävoglukosan ist.

Für die Frage nach der Konstitution des Lävoglukosans sind die oben genannten Tatsachen entscheidend, insbesondere der Glukoseanhydridcharakter in Verbindung mit dem Fehlen von Aldehyd- oder Ketongruppen. Diesen Tatsachen wird folgende Formel gerecht:

$$\begin{array}{llcll}
_3 & OH\cdot CH & \text{——} & CH\cdot OH & _4 \\
 & \quad | & & | & \\
_2 & \quad HC & \text{—O—} & CH & _5 \\
 & \quad | & & | & \\
_1 & \quad H_2C & \text{—O—} & CH\cdot OH & _6
\end{array}$$

Dieser würde als einem inneren Anhydrid der Glukose mit aufgehobener Aldehydgruppe, unter Verringerung der fünf Hydroxylgruppen auf drei, ein Hydrofuranring zugrunde liegen. Dies wird deutlicher, wenn wir Glukose so schreiben:

$$\begin{array}{llcll}
_3 & OH\cdot CH & \text{-----} & CH\cdot OH & _4 \\
 & \quad\quad | & & | & \\
_2 & OH\cdot CH & & CH\cdot OH & _5 \\
 & \quad\quad | & & | & \\
_1 & H_2C\cdot CH & & C{\overset{\displaystyle /\!\!/ O}{\underset{\displaystyle \backslash H}{}}} & _6
\end{array}$$

Tritt nun aus der Glukose ein Molekül Wasser aus, so kommt die Sauerstoffbindung zwischen den Gruppen 2 und 5 zustande. Die Aldehydeigenschaften aber verliert die Glukose, wenn man annimmt, daß der Wasserstoff des Hydroxyls der Gruppe 1 an die Aldehydgruppe (6) wandert. So vollzieht sich die zweite Sauerstoffbindung.

---

[1]) Vongerichten und Müller, Berichte 39, 1906, S. 241.

Diese Konstitutionsformel des Lävoglukosans als eines Abbauproduktes der Cellulose findet eine weitere Stütze durch einige früher beobachtete Reaktions- bezw. Abbauprodukte der Cellulose:

Dies ist der Fall hinsichtlich der früher bereits erwähnten Bildung von *Brenzkatechin* bei Erhitzung der Cellulose mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 200°. Brenzkatechin aber hat die Formel:

```
  /\
 |  |OH
 |  |OH
  \/
```

Schreibt man diese Formel in andrer Weise:

```
     OH    OH
     |     |
     CH————CH
    /        \
 CH<          >CH
    \        /
     CH————CH
```

so wird eine gewisse Ähnlichkeit mit der Formel des Lävoglukosans, mit anderen Worten: die Möglichkeit, daß Brenzkatechin aus Lävoglukosan entstanden sein könnte, deutlich.

Für die Konstitution des Lävoglukosans spricht ferner die Bildung von *Dimethylfuran* aus Cellulose (siehe oben).

Dimethylfurfuran besitzt die Formel:

```
          CH————CH
          ||    ||
 CH3 · C  ||    ||  C · CH3
          \    /
            O
```

Auch hier ist eine gewisse Ähnlichkeit beider Formeln nicht zu verkennen.

Dasselbe trifft zu für einen Vergleich der Formeln von Lävoglukosan und Brommethylfurfurol; dessen Formel ist:

```
               CH————CH
               |      |
 (BrCH2) · C—O—C · C<O
                      \H .
```

Endlich besteht auch ein unverkennbarer Zusammenhang zwischen der Formel des Lävoglukosans und der des früher erwähnten, bei der trockenen Destillation der Cellulose entstehenden *Maltols*. Da dieses die empirische Zusammensetzung $C_6H_6O_3$ besitzt, so kann man es sich durch Abspaltung von zwei Molekülen Wasser aus Lävoglukosan oder dem einfachen Celluloserest $C_6H_{10}O_5$ entstanden denken.

Ein Vergleich der beiden Formeln bestätigt diese Möglichkeit:

$$\begin{array}{lcl} OH \cdot CH & \text{———} & CH \cdot OH \\ \quad | & & | \\ \quad CH & —O— & CH \\ \quad | & & | \\ \quad CH_2 & —O— & CH \cdot OH \end{array} \qquad \begin{array}{lcl} CH & —O— & C \cdot CH_3 \\ \| & & \| \\ CH & —CO— & C \cdot OH \end{array}$$

Lävoglukosan　　　　Maltol

In Wirklichkeit ist jedoch Maltol aus Lävoglukosan noch nicht erhalten worden.

Die Leichtigkeit, mit der das Lävoglukosan aus Cellulose entsteht, und die gute Ausbeute an diesem Körper führten Pictet und Sarasin zu dem Schluß, daß das Cellulosemolekül aus Lävoglukosanmolekülen aufgebaut sei. Jedoch nehmen sie an, daß die Atomgruppierung innerhalb des Cellulosemoleküls andersartig ist als im Lävoglukosan selbst.

Für diese Annahme war ein Versuch entscheidend: Die Ähnlichkeit der Konstitutionsformeln des Lävoglukosans und des Brommethylfurfurols schienen darauf hinzudeuten, daß dieser Körper bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auch aus Lävoglukosan entstehen müsse.

Der Vorgang könnte durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:

$$\begin{array}{lcl} OH \cdot CH & \text{———} & CH \cdot OH \\ \quad | & & | \\ \quad CH & —O— & CH \\ \quad | & & | \\ \quad CHH & -O & CH \cdot OH \end{array} + HBr = \begin{array}{rcl} CH & \text{———} & CH \\ \| & & \| \\ C & —O— & C \\ | & & | \\ (CH_2Br)C & & C{\overset{\nearrow O}{\searrow H}} \end{array} + 3H_2O$$

Es zeigte sich jedoch, daß dies nicht der Fall ist. Man muß daraus schließen, daß die Cellulose die Gruppierung des Lävoglukosans nicht in der Weise enthält, wie es die Formel aufweist. Offenbar ist Schuld an dem Ausbleiben der Reaktion die Geschlossenheit der Kette des Glukosans, d. h. die durch Sauerstoff bewirkte, feste Verbindung zwischen CH_2 und CHOH. Diese wird also durch Bromwasserstoff nicht gesprengt. Ist dem so, so folgt daraus notwendigerweise, daß die Lävoglukosanmoleküle in der Cellulose diese geschlossene Kette nicht besitzen. Denn aus der Cellulose bildet sich ja das Brommethylfurfurol sehr leicht.

So nehmen Pictet und Sarasin an, daß die Cellulose solche Lävoglukosanmoleküle enthält, die bereits aufgespalten sind, somit von dieser Konstitution sind:

```
OH · CH———CHOH
     |      |
     CH—O—CH
     |      |
     CH₂    CHOH
     |      |
     O
     |
```

Diese Formel entspricht ebenfalls der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$. In der Cellulose wären nun mehrere solcher Lävoglukosanmoleküle aneinandergereiht, und zwar müßte man sich vorstellen, daß diese Aneinanderreihung durch *Polymerisation* zustande gekommen ist.

Die Cellulose wäre demnach ein Polymeres des Lävoglukosans.

So überzeugend diese Hypothese auf den ersten Blick erscheint, so vermag sie einer näheren Kritik doch nicht ganz standzuhalten:

Aus dem folgenden geht hervor, daß es sich bei der Lävoglukosanbildung aus Cellulose wahrscheinlich um einen *sekundären* Vorgang handelt[1]; denn auch aus *Stärke* haben *Pictet* und *Sarasin* Lävoglukosan und zwar in fast derselben Ausbeute wie aus Cellulose erhalten. Ist aber die Cellulose aus Lävoglukosanmolekülen aufgebaut, dann müßte auch das Molekül der Stärke aus solchen Lävoglukosanresten zusammengesetzt sein. Das aber ist in Anbetracht der großen Verschiedenheit von Stärke und Cellulose sehr unwahrscheinlich. Vielmehr ist anzunehmen, daß sowohl Stärke als auch Cellulose aus Glukoseresten aufgebaut sind, wenn auch die Anordnung dieser Reste in beiden sehr verschieden ist.

Für den sekundären Charakter der Lävoglukosanbildung aus Cellulose sprechen noch zwei weitere Umstände.

Einmal ist es P. *Karrer*[2]) gelungen, auch aus *Glukose* selbst durch Destillation im Vakuum Lävoglukosan und zwar in derselben Ausbeute wie aus Cellulose und Stärke darzustellen. Daraus wäre weiter auch zu schließen, daß die Atomgruppierung, wie sie die *Glukose* aufweist, in den die *Cellulose aufbauenden Glukoseresten* dieselbe ist. Zu demselben Schluß kommt man, wenn man sich erinnert, daß nur Glukose, nicht aber Lävoglukosan bei der Einwirkung von Bromwasserstoff Brommethylfurfurol ergibt.

Andererseits müßte, wenn die Cellulose aus Lävoglukosanresten aufgebaut wäre, eine *alkylierte* Cellulose bei der Vakuumdestillation auch alkyliertes Lävoglukosan entstehen lassen.

---

[1]) Hierauf hat auch O. *Hess* (Zeitschrift f. Elektrochemie 1920, S. 236) hingewiesen.

[2]) P. *Karrer*, Helvetica chimica acta 3, 1920, S. 258.

Bei der Bildung von Oxy- bezw. Brommethylfurfurol und von Lävoglukosan, sowohl aus Glukose als auch aus Cellulose, muß, wenn man an der oben erwähnten Identität der Atomgruppierung festhält, notwendiger Weise eine wesentliche Atomverschiebung eintreten, damit der Hydrofuranring, welcher diesen beiden Glukose- bezw. Cellulosederivaten zugrunde liegt, entstehen kann. Die Einführung von Alkylgruppen in das Cellulosemolekül aber müßte diese Atomverschiebung weitgehend hindern können. Tatsächlich haben Hess und Wittelsbach[1]) bei der Vakuumdestillation alkylierter Cellulose kein alkyliertes Lävoglukosan erhalten können. Sie schließen daraus mit Recht, daß der Lävoglukosanbildung aus Cellulose (und aus Glukose) eine Atomverschiebung innerhalb der Glukosereste vorausgehen muß, daß mithin diese Reaktion sekundärer Natur ist.

Man muß also annehmen, daß auch bei der Vakuumdestillation der Cellulose zunächst Glukose gebildet wird und daß diese erst im weiteren Verlauf der Destillation, wie reine Glukose selbst, unter Verlust von 1 Molekül Wasser in Lävoglukosan übergeht. Auf die Wahrscheinlichkeit, daß auch im Falle der Brommethylfurfurolbildung primär Glukose entsteht, wurde oben schon hingewiesen.

Endlich spricht gegen die Lävoglukosankonstitution der Cellulose der Umstand, daß man sich aus diesem polymeren Lävoglukosankomplex nur sehr schwer die Entstehung von Cellobiose vorstellen kann, wenn dies auch durch die schematische Darstellung der Hydrolyse mittels der empirischen Formeln zum Ausdruck gebracht werden kann:

$$(C_6H_{10}O_5)_4 + 2H_2O = 2C_{12}H_{22}O_{11}.$$

Der Abbau der Cellulose durch Gärung

Schon frühzeitig ist beobachtet worden, daß die Cellulose durch die Tätigkeit von Mikroorganismen der Zerstörung anheimfallen kann und daß bei dieser Zerstörung Gase, wie Methan, Kohlendioxyd, Wasserstoff, sowie Fettsäuren der aliphatischen Reihe auftreten. Diesen Vorgang der Zerstörung der Cellulose durch Mikroorganismen bezeichnet man als die Gärung der Cellulose.

Von diesem Vorgang hat man in früheren Jahrhunderten bei der Papierbereitung praktischen Gebrauch gemacht, indem man den aus Lumpen ge-

[1]) Hess und Wittelsbach, a. a. O.

wonnenen Papierbrei, offenbar in Anlehnung an die sogen. Flachsröste, eine Zeitlang der Fäulnis überließ, um so die leichter zerstörbaren Verunreinigungen der Lumpen von der widerstandsfähigeren Cellulose zu trennen.

Offenbar handelt es sich bei der Einwirkung von Bakterien auf Cellulose um einen sehr weitgehenden Abbau, und die genannten Gase sind als die letzten Stoffwechselprodukte eines biochemischen Vorganges anzusehen. Die Gärung der Cellulose führt jedoch, je nach den beteiligten Mikroorganismen, zu verschiedenen Gruppen von Stoffwechselprodukten. So kann man vier verschiedene Arten der Gärung unterscheiden:

1. Die Methangärung, hervorgerufen durch Schlammbakterien (aus dem Kloakenschlamm), führt zu Methan, Kohlendioxyd und niederen Fettsäuren von Ameisensäure bis zu Buttersäure.
2. Die Wasserstoffgärung, hervorgerufen durch Bacterium fermentationis cellulosae (Omeliansky) führt zu Wasserstoff, Kohlendioxyd und zu denselben Fettsäuren.
3. Die Methan-Wasserstoffgärung, hervorgerufen durch thermophile Bakterien verschiedener Art, führt zu Methan, Wasserstoff, Kohlendioxyd und zu Ameisensäure und Essigsäure.
4. Die Stickstoffgärung, hervorgerufen durch denitrifizierende Bakterien, d. h. solche, welche den Stickstoff aus der Luft oder anderen Stickstoffquellen assimilieren, führt zu Stickstoff und Kohlendioxyd.

Während die älteren Untersuchungen über die Gärung[1]) bei der Feststellung dieser Stoffwechselendprodukte stehen bleiben, den Verlauf des Abbaus der Cellulose aber, ehe es zu diesen Endprodukten kommt, nicht berücksichtigten oder nicht zu klären vermochten, brachten die Untersuchungen Hans Pringsheims[2]) Licht in diese Vorgänge, nachdem durch die grundlegenden Arbeiten Buchners über Gärung und Fermentwirkung das Feld für solche Forschungen vorbereitet worden war.

Jede Gärung ist im Grunde eine Wirkung der in den Gärungserregern enthaltenen Fermente. Bei allen Gärungen der Kohle-

---

[1]) Tappeiner, Berichte 1881, S. 2375 und 1882, S. 999. — Hoppe-Seyler, Ztschr. f. physiolog. Chemie 1886, S. 200 und 401. — Omeliansky, Comptes rendus 1895, S. 653; 1897, S. 970 und 1131 und Chem. Zentralbl. 1900, I, S. 918; 1902, I, 887, 945 und 1068; 1906, I, 1034.

[2]) Hans Pringsheim, Zeitschr. f. physiologische Chemie 1912, S. 266.

hydrate sind jedoch zwei Gruppen von Fermenten tätig; dies sind die hydrolytischen und die vergärenden Fermente.

Neben der eigentlichen Gärung, deren Endprodukte die Gase und die Fettsäuren sind, haben wir also eine Hydrolyse der Cellulose, und zwar geht die Hydrolyse der Vergärung voraus.

Diese Hydrolyse führt über Cellobiose zu Glukose. Das hydrolysierende Ferment der Gärungserreger ist Cellulase genannt worden. Erst wenn Glukose gebildet worden ist, setzt die eigentliche Vergärung ein, deren Endprodukte je nach der Art der Bakterien die obengenannten Gase und Fettsäuren sind.

Der Vorgang befindet sich in Analogie mit der Vergärung anderer Kohlehydrate, allerdings solcher von niedrigerem Molekulargewicht, der Biosen, Maltose und Rohrzucker. Auch hier geht der Vergärung der Glukose zu Alkohol und Kohlensäure die Hydrolyse vorauf, bei Maltose in Glukose, bei Rohrzucker in Glukose und Fruktose. Ebenso ist dies bei den Stärkedextrinen der Fall.

Um die Hydrolyse als primären Vorgang nachzuweisen, geht man in der Weise vor, daß man die Gärung mit Hilfe von antiseptischen Mitteln zum Stillstand bringt. Hierbei zeigt sich nun, daß das hydrolytische Ferment auch nach Abtötung der Gärung weiter wirksam ist. In der nun nicht mehr gärenden Flüssigkeit kann Glukose (durch das Reduktionsvermögen und als Osazon) nachgewiesen werden.

Eine solche Trennung des hydrolytischen Ferments von dem vergärenden, gleichsam eine Fraktionierung der Fermente, kann bei thermophilen Gärungserregern, bezw. bei der Gärung durch diese, schon allein durch die Herbeiführung von Temperaturunterschieden bewirkt werden.

Während nämlich das hydrolytische Ferment, die Cellulase innerhalb einer Temperatur von 20 bis 70° wirksam bleibt, geht die Vergärung nur innerhalb solcher Temperaturgrenzen vor sich, wie sie für die Lebensfunktionen der betreffenden Bakterien erforderlich sind. Die Gärung hört also auf, wenn diese Temperaturgrenzen unterschritten oder überschritten werden.

Da das Optimum der thermophilen Gärung bei 55° C liegt, so kann man dadurch, daß man die Temperatur der gärenden Flüssigkeit auf 20° erniedrigt, die Gärung zum Stillstand bringen. Das hydrolytische Ferment aber bleibt bei dieser Temperatur noch wirksam. Dies zeigt sich denn auch an der Zunahme der Glukosebildung.

Aus diesen Befunden geht auch ganz allgemein hervor, daß Hydrolyse und Gärung zwei zwar gleichzeitig aber unabhängig voneinander verlaufende Vorgänge sind.

Somit sind die Fermentwirkung und die eigentliche Lebenstätigkeit der Bakterien ganz getrennte Erscheinungen.

Um nun auch die Cellobiose als Zwischenprodukt der hydrolytischen Fermentwirkung nachzuweisen, muß außer der Gärung auch die Wirkung des glukosebildenden Fermentes ausgeschaltet werden, so daß nur die Wirkung des cellobiosebildenden Fermentes der sog. Cellobiase übrig bleibt. Deren „Temperaturbedingungen" liegen nahe an 70°; mit 67° aber ist auch der Abtötungspunkt der Cellulase erreicht, während die Gärung der thermophilen Bakterien bei dieser Temperatur noch in Tätigkeit ist. Um diese auszuschalten, bedient man sich eines Antiseptikums. So bleibt also einzig die Cellobiase wirksam. In der Tat kann man aus der so behandelten Gärungsflüssigkeit die Cellobiose isolieren, und zwar als einziges Produkt dieser Hydrolyse.

Weitere Versuche mit den übrigen der oben genannten Bakterien zeigten, daß es gleichgültig ist, welches die Endprodukte des Stoffwechsels sind, gleichgültig also, welche Art der Gärung vorliegt, stets geht der eigentlichen Vergärung die Hydrolyse zu Cellobiose und weiter zu Glukose vorauf; in allen Fällen der Cellulosegärung sind dieselben Fermente: Cellobiase und Cellulase wirksam.

Der Abbau der Cellulose durch Gärung steht somit in guter Übereinstimmung mit dem Verlauf der Azetolyse und ohne Zweifel auch mit dem der Sulfolyse, und so erscheint von neuem der Schluß berechtigt, daß die Cellulose aus Cellobiosemolekülen aufgebaut ist.

VI. Kapitel

Die Konstitution der Cellulose

Zieht man die Schlüsse aus den zahlreichen Tatsachen, die über das Verhalten der Cellulose berichtet worden sind, so sehen wir, daß man mehrere hypothetische Konstitutionsformeln für Cellulose aufstellen kann.

So zahlreich aber auch die Tatsachen sind, sie reichen doch nicht aus, um einen befriedigenden und unumstößlichen Beweis für eine dieser Hypothesen zu erbringen.

So bleibt uns nur übrig, die verschiedenen Hypothesen nebeneinander zu stellen.

Wir beginnen mit der unwahrscheinlichsten der hypothetischen Formeln, mit der Celluloseformel von Cross und Bevan[1]); unwahrscheinlich ist sie deshalb schon von vornherein, weil sie einerseits vier Hydroxyle und andererseits eine Ketongruppe enthält.

Das Vorhandensein von vier Hydroxylen glauben die Genannten aus der Bildung eines Tetraazetates bezw. Tetranitrates der Cellulose schließen zu dürfen. Wir haben jedoch gesehen, besonders an Hand der Ostschen Untersuchungen, daß die Existenz eines Tetraazetats sehr zweifelhaft ist, daß man vielmehr mit Sicherheit nur ein Triazetat der Cellulose erhalten hat. Ebenso trifft dies zu für die Nitrate der Cellulose.

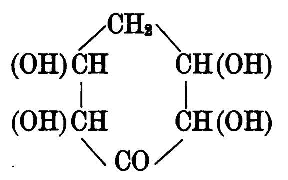
Einen Beweis für die Ketongruppe im Molekül der Cellulose glauben Cross und Bevan in der Tatsache zu haben, daß Fenton und Gostling Brommethylfurfurol aus der Cellulose erhielten. Das entsprechende Oxymethylfurfurol aber würde vorwiegend aus Zuckern mit Ketongruppen gebildet.

Abgesehen davon, daß dieser einzige Befund nicht ausreicht, um der Cellulose eine Ketongruppe zuzusprechen, haben wir gesehen, daß die Bildung von Oxymethylfurfurol nicht durchaus zur Annahme von Ketongruppen im Ausgangsmaterial zwingt. Außer-

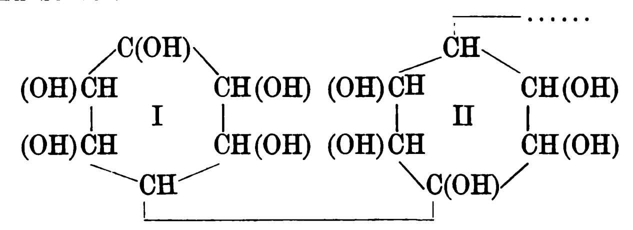
[1]) Journ. of Chem. Soc. 79, 1901, S. 366.

dem spricht gegen die Ketongruppe vor allem, daß die Cellulose weder mit Phenylhydrazin reagiert, noch auch Reduktionsvermögen besitzt.

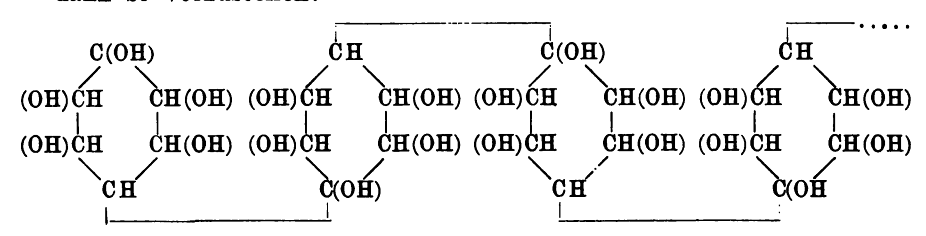
Cross und Bevan geben der Cellulose eine zyklische Konstitution, die eines Cyklohexanderivates:



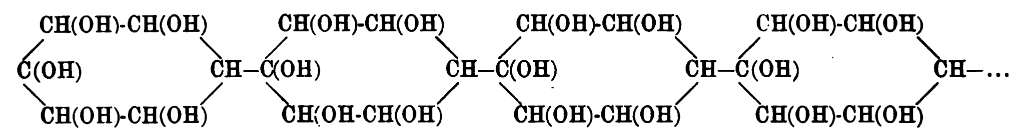
Sie stellen sich die Vereinigung von Molekülen $C_6H_{10}O_5$ durch aldolartige Aneinanderreihung bezw. durch Polymerisation vor. Das zweifach Polymere der einfachen Molekel wäre dann in dieser Weise zu schreiben:



Die Vereinigung mehrerer Moleküle $C_6H_{10}O_5$ hätte man sich dann so vorzustellen:



Oder in anderer Schreibweise:



Aus der Ringstruktur wollen die genannten Forscher u. a. auch die Widerstandsfähigkeit der Cellulose gegen chemische Einflüsse erklären. Man kann sich aber nur schwer vorstellen, wie diese Ringstruktur so leicht in offene Ketten aufgespalten werden kann, wie wir sie bei der (durch Hydrolyse entstehenden) Glukose

finden. Ebenso ist die Bildung von Cellobiose aus der zyklischen Konstitution nur schwer zu erklären.

Größere Wahrscheinlichkeit besitzt die Formel von Tollens[1]).

Sie trägt vor allem der leichten Hydrolyse der Cellulose zu Glukose Rechnung. Außerdem besitzt sie nur drei Hydroxylgruppen, der Bildung eines Triazetates der Cellulose entsprechend. Die Vereinigung der einzelnen Moleküle stellt Tollens sich vor durch eine azetalartige Bindung der beiden Sauerstoffatome der ursprünglichen Aldehydgruppen (der Glukose) mit dem ersten Kohlenstoffatom der nächsten Molekel. Mit der so zustande kommenden doppelten Sauerstoffbindung erklärt Tollens die Festigkeit des Cellulosemoleküls. Seine Formel ergibt dieses Bild:

```
  O H  H  H  H  H2
  ‖ |  |  |  |  |
I C—C—C—C—C—C
  | |  |  |  |  |
  H OH OH OH O  O
              \/ H  H  H  H  H2
                 |  |  |  |  ‖
              C—C—C—C—C—C
              |  |  |  |  |  |
              H OH OH OH O  O
                          \/ H  H  H  H  H2
                             |  |  |  |  ‖
                          C—C—C—C—C—C
                          |  |  |  |  |  |
                          H OH OH OH O  O
                                      \/ H  H  H  H  H2
                                         |  |  |  |  ‖
                                      C—C—C—C—C—C
                                      |  |  |  |  |  |
                                      H OH OH OH OH OH II
```

Hier sind nur vier Glukosereste aneinandergereiht; wahrscheinlich aber ist das Cellulosemolekül größer. Tollens vertritt ferner die Auffassung, daß diese aneinanderhängenden Glieder sich im Cellulosemolekül zyklisch aneinanderfügen, und zwar auf dieselbe Weise wie vorher. Fände dieser Ringschluß bei I und II obiger Formel statt, so würden die beiden Wasserstoffe bei II und der Sauerstoff bei I austreten, und so ergäbe sich von neuem die azetalartige Bindung.

Es ist besser, wenn man dies schon in der Schreibweise der obigen viergliedrigen Formel andeutet; somit hätte man bei I:

[1]) Tollens, Handbuch der Kohlehydrate Bd. II, E. Trewendt, Breslau 1895 und 2. Auflage 1914.

```
   H  H2
   |  ||
 —C—C
   |  |
   O  O
    \/
```

und bei II:

```
  \/
   C—
   |
   H
```

zu schreiben. Für die viergliedrige Formel ergibt sich dann: $(C_6H_{10}O_5)_4 = C_{24}H_{40}O_{20}$, für eine zwanziggliedrige $(C_6H_{10}O_5)_{20} = C_{120}H_{200}O_{100}$ usf.

Den Verlauf der Hydrolyse des zyklischen Gebildes hat man sich nach Tollens derart vorzustellen, daß die doppelten Sauerstoffbindungen nach und nach aufgehoben werden, bis schließlich das ganze Cellulosemolekül in Glukose übergegangen ist.

Soll das viergliedrige Cellulosemolekül in Glukose verwandelt werden, so erfordert die Hydrolyse des zyklischen Gebildes 4 Moleküle Wasser, damit 4 Moleküle Glukose entstehen:

$$C_{24}H_{40}O_{20} + 4H_2O = 4C_6H_{12}O_6.$$

In der nachstehenden Formel sind die Stellen, an denen das Wasser aufgenommen wird, mit Pfeilen bezeichnet:

```
\/ H  H  H  H  H2 |OH|
C—C—C—C—C—C
|  |  |  |  |  |
H  OH OH OH O  O
    |H|  \/ H  H  H  H  H2 |OH|
         C—C—C—C—C—C
         |  |  |  |  |  |
         H  OH OH OH O  O
             |H|  \/ H  H  H  H  H2 |OH|
                  C—C—C—C—C—C
                  |  |  |  |  |  |
                  H  OH OH OH O  O
                      |H|  \/ H  H  H  H  H2 |OH|
                           C—C—C—C—C—C
                           |  |  |  |  |  |
                           H  OH OH OH O  O
                               |H|        \/
```

Die Aufnahme der Wassermoleküle ginge dann so vor sich, daß die Wasserstoffatome jeweils die doppelte Sauerstoffbindung aufheben, so daß aus

```
  H          H
  |          |
 —C— eine  —C-Gruppe entsteht.
  |          |
  O          OH
  |
```

Gleichzeitig werden die Aldehydgruppen frei.

Die Hydroxylgruppen des Wassers aber lagern sich an die CH_2-Gruppen an, so daß vier neue CH_2OH-Gruppen entstehen.

```
|
O
|
```

Aus der Tollensschen Celluloseformel kann auch die Entstehung von Cellobiose abgeleitet werden.

Gemäß der Gleichung:

$$(C_6H_{10}O_5)_4 + 2\,H_2O = 2\,C_{12}H_{22}O_{11}$$

sind für diese Hydrolyse nur zwei Moleküle Wasser notwendig.

Die Verteilung dieser beiden Moleküle Wasser ist aus dem untenstehenden Formelbild ersichtlich:

```
 H  H  H  H  H2
 |  |  |  |  ||
C—C—C—C—C—C
|  |  |  |  |  |
H OH OH OH O  O
         H     H  H  H  H  H2 OH I
               |  |  |  |  ||
              C—C—C—C—C—C
              |  |  |  |  |  |
              H OH OH OH O  O
                         H  H  H  H  H2
                         |  |  |  |  ||
                        C—C—C—C—C—C
                        |  |  |  |  |  |
                        H OH OH OH O  O
                                 H     H  H  H  H  H2 OH II
                                       |  |  |  |  ||
                                      C—C—C—C—C—C
                                      |  |  |  |  |  |
                                      H OH OH OH O  O
```

Die Aufspaltung des viergliedrigen Ringes findet bei I und II statt, die doppelten Sauerstoffbindungen gehen in einfache über, und die freiwerdenden Bindungseinheiten (in der Formel durch gestrichelte Linien angedeutet) treten laktonartig zusammen. Die Aufspaltung bei II regeneriert gleichzeitig die Aldehydgruppe.

Die Konstruktion der neuen, auf S. 142 angegebenen Cellobioseformel würde noch eine weitere Atomverschiebung erfordern.

Die Greensche Celluloseformel[1]), die dritte der bis vor kurzem bekannten Hypothesen hat durch die Auffindung des Lävoglukosans durch Pictet und Sarasin wieder an Bedeutung gewonnen.

Green ist der Ansicht, daß eine Konstitutionsformel der Cellulose folgenden Tatsachen in erster Linie Rechnung tragen muß:

1. Die Cellulose bildet Triazetyl- und Trinitratverbindungen, muß also drei Hydroxyle enthalten.
2. Die Cellulose reagiert nicht mit Phenylhydrazin und nicht mit Hydroxylamin; auch zeigt sie in reinem Zustande kein Reduktionsvermögen. Sie besitzt also weder freie Aldehyd- noch Ketongruppen. Dagegen können durch einfache, hydrolysierende Behandlung Aldehydgruppen leicht entstehen.
3. Die Cellulose geht durch Hydrolyse in Glukose über.
4. Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff unter bestimmten Bedingungen entsteht Brommethylfurfurol in guter Ausbeute.
5. Aus Oxycellulose bildet sich Isosaccharinsäure[2]).
6. Bei der Behandlung von Nitrocellulose mit Alkalien bildet sich Oxybrenztraubensäure.

Diese Bedingungen aber werden erfüllt durch die Formel:

$$\begin{array}{l} CH(OH)-CH-CH(OH) \\ | \qquad\qquad\quad \rangle O \quad \rangle O \\ CH(OH)-CH-CH_2. \end{array}$$

In dieser Form wäre die Cellulose ein Hydrofuranderivat und ein inneres Anhydrid der Glukose. Wie ein Vergleich dieser Formel mit der des Lävoglukosans zeigt, haben Pictet und Sarasin

[1]) Journ. of. Chem. Soc. 81, 1906, S. 811, ferner Ztschrft. f. Farben- und Textilindustrie 1904, S. 97, 197, 309 u. 441; ferner Ost: Ztschrft. f. angew. Chemie 1906, S. 983.

[2]) Im Original heißt es Isozuckersäure; dies ist offenbar ein Irrtum, da Tollens und von Faber, auf die sich Green stützt, nicht Isozuckersäure, sondern Isosaccharinsäure aus Oxycellulose erhalten haben. Damit entfällt auch dieser Beweis für die Greensche Celluloseformel. Wäre wirklich Isozuckersäure aufgefunden worden, so wäre dies allerdings eine gute Stütze für die Greensche Formel, denn Isozuckersäure hat die Formel:

$$\begin{array}{l} CHOH-CH-COOH \\ | \qquad\qquad \rangle O \\ CHOH-CH-COOH. \end{array}$$

Isosacharinsäure ist dagegen einbasisch:

$$CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot C(OH)\begin{array}{l} \diagup CH_2OH \\ \diagdown COOH \end{array}$$

ihrem Lävoglukosan die Greensche Formel zugrunde gelegt. Die beiden Formeln sind identisch.

Das große Molekül der Cellulose aber läßt Green durch Aneinanderlagerung der einzelnen Moleküle entstehen, weshalb die Formel in dieser Weise zu schreiben ist:

$$\left(\begin{array}{l} CH(OH)-CH-CH(OH) \\ | \qquad\qquad\quad \rangle O-\rangle O \\ CH(OH)-CH-CH_2 \end{array}\right)_n.$$

Auch als ein inneres Azetal kann die Greensche Formel aufgefaßt werden.

Solche Verbindungen entstehen ganz allgemein durch Einwirkung von Alkoholen auf Aldehyde, wobei der Sauerstoff der Aldehydgruppe sich mit zwei Wasserstoffatomen der Alkohole zu Wasser vereinigt, z. B.:

$$R \cdot C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix} + \begin{matrix} HO \cdot R_1 \\ HO \cdot R_2 \end{matrix} = H_2O + R \cdot \underset{H}{\overset{|}{C}}\begin{matrix} \nearrow O \cdot R_1 \\ \searrow O \cdot R_2 \end{matrix}$$

In den Azetalen sind also die Alkylreste durch Sauerstoff an den Aldehydrest gebunden.

In der Greenschen Formel würde der Azetalcharakter durch die zentrale („halbazetale") Gruppe

$$\begin{array}{l} -CH-\ (I) \\ \ \ \rangle O \\ -CH-\ (II) \end{array}$$

veranschaulicht, derart daß Gruppe I den Alkylrest, Gruppe II den Aldehydrest darstellt. Beide sind durch Sauerstoff miteinander verbunden.

Da die Azetale, im Gegensatz zu den Aldehyden, gegen Alkalien beständig sind, so erklärt Green aus dem Azetalcharakter der Cellulose auch ihre Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien. Diese Widerstandsfähigkeit mag dadurch verstärkt sein, daß bei der Cellulose diese Azetalbildung innerhalb des Moleküls vor sich gegangen ist.

Green legt der Cellulose auch einen latenten Aldehydcharakter bei; auch hierfür findet seine Formel den entsprechenden Ausdruck:

Man kann sich vorstellen, daß die Gruppe

$$\begin{array}{l} -CH(OH) \\ \ \ \ | \\ \ \ \ O \\ \ \ \ | \\ -CH_2 \end{array}$$

durch Wasseraufnahme zunächst in die beiden Gruppen

$$—CH(OH)_2$$
$$—CH_2(OH)$$

und durch Wasserabspaltung dann in die beiden Gruppen

$$—C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix}$$
$$—CH_2(OH)\ \text{übergeht.}$$

Der Vorgang der Wasseraufnahme und Wiederabspaltung würde jedoch nicht den Vorgang der Hydrolyse erklären; denn diese müßte ja eine bleibende Wasseraufnahme zur Folge haben. Bei der oben gegebenen Darstellung aber bleibt die Zusammensetzung der Cellulose konstant. Die Formulierung würde somit nur einen latenten Aldehydcharakter der Cellulose erklären.

Hierzu sei jedoch bemerkt, daß ein solcher bei der Cellulose nicht beobachtet worden ist. Denn sowohl die Hydrolyse als auch die Oxycellulosebildung der Cellulose sind mit Änderungen im Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff und Sauerstoff verbunden.

Mit der Bildung eines Triazetates und anderer gleichwertiger Ester steht die Formel jedoch im Einklang, da nur drei Hydroxyle vorhanden sind.

Eine höhere Azetylierung aber ist erst möglich, wenn die zentrale Sauerstoffgruppe durch Wasseraufnahme in zwei neue Hydroxylgruppen übergeht:

$$\begin{matrix}—CH— \\ \rangle O \\ —CH\end{matrix} + HOH = \begin{matrix}—CH(OH) \\ \\ —CH(OH).\end{matrix}$$

Es müßte also zu diesem Zweck der höheren Azetylierung erst eine Hydrolyse der Cellulose voraufgehen. Dies steht im Einklang mit den experimentellen Befunden, auf welche bei der Azetylierung und bei der Azetolyse der Cellulose mehrmals hingewiesen worden ist.

Wie Ost sagt, wächst also mit fortschreitender Hydrolyse auch die Anzahl der reaktionsfähigen Hydroxyle, indem die Sauerstoffatome, welche die Glukosereste in der Cellulose miteinander verbinden, durch Aufnahme von ein Molekül Wasser in zwei neue Hydroxyle übergehen.

Die so um zwei und mehr Hydroxyle vermehrten Cellulosederivate würden demnach die verschiedenen Dextrine der Cellulose veranschaulichen können. Da aber die Dextrine Reduktionsvermögen zeigen, so müssen sie Aldehydcharakter besitzen. Es müßte also

gleichzeitig mit der Hydrolyse an der zentralen Sauerstoffbindung Wasseraufnahme auch an der zweiten Sauerstoffbindung stattfinden, und wir erhielten zunächst:

$$\begin{array}{l} CH(OH)—CH(OH)—CH(OH)_2 \\ | \\ CH(OH)—CH(OH)—CH_2OH, \end{array}$$

daraus durch Abspaltung von Wasser:

$$\begin{array}{l} CH(OH)—CH(OH)—C{\overset{\displaystyle O}{\underset{\displaystyle H}{\lessgtr}}} \\ | \\ CH(OH)—CH(OH)—CH_2OH. \end{array}$$

Dies aber wäre die Formel der Glukose, und der eben geschilderte Vorgang würde die Hydrolyse der Cellulose bis zum Ende veranschaulichen.

Man müßte sich demnach die Dextrinbildung in der Weise vorstellen, daß nach und nach immer mehr von den einzelnen Cellulosemolekülen dieser Hydrolyse unterworfen werden. Cellulosedextrin wäre dann aufzufassen als ein Polymerisationsprodukt aus Glukosemolekülen oder aus solchen mit unveränderter Cellulose, worin das Verhältnis der Polymerisationskomponenten von dem Grade der Hydrolyse abhängig ist. Da die Hydrolyse aber nur sehr schwer in bestimmten Grenzen festzuhalten ist, so erklärt sich daraus auch die Verschiedenheit in der Zusammensetzung der Dextrine, sowie die Schwierigkeit, einheitliche Produkte zu isolieren.

Demnach würde die Dextrinbildung noch keine Depolymerisation des großen Cellulosemoleküls erfordern, und wir hätten bei Annahme der Greenschen Formel die Hydrolyse der Cellulose bis zum Endprodukt in zwei Vorgänge zu zerlegen: Der erste wäre die wirkliche Hydrolyse der einzelnen aneinanderhängenden Glukoseglieder, die hierbei aber noch polymerisationsartig verbunden blieben; der zweite die Depolymerisation dieses Komplexes in einzelne Glukosemoleküle.

Sicherlich verlaufen diese beiden Vorgänge nicht scharf abgegrenzt nacheinander; vielmehr gehen sie ineinander über, derart, daß bei der Dextrinbildung auch schon Glukosemoleküle abgespalten werden, wie sich denn ja auch, nach einem gewissen Fortschritt der Hydrolyse, neben Dextrin schon Glukose experimentell nachweisen läßt.

Endlich erklärt die Greensche Formel die Bildung von Brommethylfurfurol aus Cellulose in folgender Weise: Die

Cellulose spaltet zunächst zwei Moleküle Wasser ab, wodurch ein Zwischenprodukt entsteht:

$$\begin{array}{l} CH(OH)—CH—CH(OH) \\ \quad | \qquad\quad \rangle O \quad \rangle O \\ CH(OH)—CH—CH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH = C——CH(OH) \\ \quad | \qquad \text{I}\rangle O \;\; \text{II}\rangle O \\ CH = C——CH_2 \end{array} + 2\, H_2O.$$

Dieses addiert Bromwasserstoff, wodurch die Sauerstoffbindung bei II aufgehoben wird, und geht über in:

$$\begin{array}{l} CH = C—CH(OH)_2 \\ \;| \qquad \rangle O \\ CH = C—CH_2Br. \end{array}$$

Spaltet dieses Produkt nun ein drittes Molekül Wasser aus der Gruppe $—CH(OH)_2$ ab, so geht diese in die Aldehydgruppe über, und es entsteht:

$$\begin{array}{l} CH = C—C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow H} \\ \;| \qquad \rangle O \\ CH = C—CH_2Br, \end{array}$$

was dasselbe ist wie:

$$\begin{array}{ccc} & CH = CH & \\ (CH_2Br)C & & C \cdot C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow H} \\ & O & \end{array}$$

Brommethylfurfurol.

Wie erinnerlich, haben auch Pictet und Sarasin die Bildung von Brommethylfurfurol als Stütze für den Beweis ihrer Lävoglukosanformel bezw. der Atomgruppierung dieses Produktes innerhalb des Cellulosemoleküls herangezogen. Diese Reaktion wurde veranschaulicht durch die Gleichung:

$$\begin{array}{l} OH \cdot CH———CHOH \\ \qquad | \qquad\quad | \\ \quad CH—O—CH \\ \qquad | \qquad\quad | \\ \quad CH_2—O—CHOH \end{array} + HBr = \begin{array}{l} \qquad\quad CH——CH \\ \qquad\quad \| \qquad\; \| \\ \qquad\quad C—O—C \\ \qquad\quad | \qquad\; | \\ (CH_2Br)C \qquad C\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow H} \end{array} + 3\, H_2O.$$

Wie weiter erinnerlich, führte aber die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Lävoglukosan praktisch nicht zum Brommethylfurfurol, und Pictet und Sarasin machten deshalb die Annahme, daß die polymerisierten Lävoglukosanmoleküle der Cellulose selbst keine geschlossene Kette aufweisen.

Sie gaben deshalb dem Lävoglukosanmolekül in der Cellulose diese Gruppierung:

```
CHOH---CHOH
|       |
CH—O—CH
|       |
CH2     CHOH
|       |
O
|
```

So wäre denn auch die Greensche Celluloseformel richtiger zu schreiben[1]).

Neuerdings geben Pictet und Cramer[2]) dem Lävoglukosan eine andere Formel. Bei der Einwirkung von Azetylchlorid auf Lävoglukosan entsteht über ein Triazetat des Lävoglukosans Azetochlorglukose (in ihrer β-Form), worin vier Hydroxyle verestert sind. Dies ist jedoch nur möglich, wenn das Lävoglukosan bei der Azetolyse in ein Gebilde mit offener Kette aufgespalten wird. Daraus geht hervor, daß das Lävoglukosan in der Tat ein inneres Anhydrid der (β-) Glukose darstellt.

Die Entscheidung zwischen den beiden möglichen Formeln:

```
2  HOHC ---CHOH  3          HOHC ----- CHOH
    |       |                 |          |
1  HC—O—CH   4               HC—— O ——CH
    |       |       und       |          |
    O-     CH    5            O    CH2---CHOH
            |                       II
     I     CH2OH  6
```

war durch vorsichtige Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (während längerer Zeit) möglich.

Da Formel I eine primäre und Formel II nur sekundäre alkoholische Gruppen aufweist, so müßte I bei der Oxydation einen Aldehyd oder eine Säure ergeben, während aus II nur Körper mit Ketongruppen zu erwarten sind.

Das Ergebnis der Oxydation war nun ein in Wasser löslicher Körper, der kein Reduktionsvermögen besitzt, sich in Ammoniak ohne Salzbildung löst, aber, im Gegensatz zu Lävoglukosan, mit Phenylhydrazin eine kristallisierte Verbindung (vom Schmelzpunkt 154—155°), wahrscheinlich ein Dihydrazon, ebenso mit p-Phenylendiamin ein kristallisiertes Produkt entstehen läßt. Mit Essigsäureanhydrid bildet sich ein kristallisiertes Azetat.

Diese Reaktionen lassen erkennen, daß weder ein Aldehyd noch eine Säure entstanden ist; dagegen ist es wahrscheinlich, daß das fragliche Oxydationsprodukt zwei Ketongruppen und eine alkoholische Hydroxylgruppe enthält.

Damit wäre die Entscheidung für Formel II gefallen, und das Produkt wäre aus Lävoglukosan nach folgender Gleichung entstanden:

---

[1]) Vergl. Green (a. a. O.): „Es mag noch betont werden, daß die Annahme eines höheren Molekulargewichtes der Cellulose nur eine geringe Änderung in bezug auf die Anordnung der Sauerstoffbindungen erforderlich machen würde." Dieser geringen Änderung der Sauerstoffbindungen wird die Pictetsche Formulierung gerecht.

[2]) Pictet und Cramer: Helvetica chimica acta 1920, S. 640.

$$
\begin{array}{lll}
\mathrm{HOHC}\text{———}\mathrm{CHOH} & & \mathrm{CO}\text{———}\mathrm{CO} \\
\quad | \qquad\quad | & & \ \ | \qquad\quad | \\
\mathrm{HC}\text{—O—}\mathrm{CH} & +\,2\,\mathrm{O} = & \mathrm{HC}\text{—O—}\mathrm{CH} \\
\quad | \qquad\quad | & & \ \ | \qquad\quad | \\
\mathrm{O}\text{—}\mathrm{CH_2}\text{—}\mathrm{CHOH} & & \mathrm{O}\text{—}\mathrm{CH_2}\text{—}\mathrm{CHOH}.
\end{array}
$$

Die Oxydation vollzieht sich demnach ohne Aufspaltung des Lävoglukosans.

Pictet und Cramer sind jedoch der Meinung, daß die Cellulose nicht allein aus solchen Lävoglukosanmolekülen aufgebaut ist, sondern daß an dem Aufbau noch andere, ähnlich konstituierte Moleküle beteiligt sind. Diese könnten der Formel I entsprechen. Denn durch Hydrolyse von Methylcellulose erhielten Denham und Woodhouse eine Methylglukose, in der eine Methoxylgruppe mit dem Kohlenstoff der Gruppe 6 verbunden ist (siehe die Bezeichnung bei Formel I).

Die Greensche Celluloseformel hat in der Tat etwas Bestechendes, doch bleibt sie aus denselben Gründen, welche bei Erörterung der Lävoglukosankonstitution dargelegt worden sind, in mancher Hinsicht noch unbefriedigend.

Dies gilt auch, wenn man versucht, eine Oxycelluloseformel aus der Greenschen Cellulosekonstitution abzuleiten. Die reine Oxydation könnte zu einem Produkt führen, bei dem die beiden CHOH-Gruppen in CO-Gruppen übergegangen sind. Dieses Produkt aber würde kein Reduktionsvermögen besitzen; man müßte denn annehmen, daß, wie dies oben schon ausgesprochen worden ist, gleichzeitig mit der Oxydation Hydrolyse eintritt, wodurch ein Produkt von dieser Form entstehen könnte:

$$
\begin{array}{l}
\mathrm{CO}\text{—}\mathrm{CH(OH)}\text{—}\mathrm{C}\!\begin{array}{l}{\diagup}\!\mathrm{O}\\ {\diagdown}\mathrm{H}\end{array} \\
\ | \\
\mathrm{CO}\text{—}\mathrm{CH(OH)}\text{—}\mathrm{CH_2OH}.
\end{array}
$$

Dies aber würde sehr leicht weiter oxydiert werden, und zwar unter Aufspaltung in Stoffe von geringerer Kohlenstoffanzahl, wobei Oxykarbonsäuren, wie z. B. Tartronsäure und Oxybrenztraubensäure entstehen können. Von diesen hat Will, wie oben schon erwähnt, Oxybrenztraubensäure bei längerem Stehen von Nitrocellulose in Natronlauge erhalten. Da in der Nitrocellulose der Celluloserest z. T. oxydiert vorliegt und die langandauernde Einwirkung von Natronlauge zweifellos eine Fortsetzung des Oxydationsprozesses darstellt, so wäre es denkbar, daß der Oxycellulose eine ähnliche Konstitution wie oben zugrunde liegt. Jene Aufspaltung der „typischen" Oxycellulosemoleküle würde auch die Tatsache erklären, daß die Hydrolyse der Oxycellulose, an deren Zusammensetzung ja stets noch unveränderte Cellulose beteiligt ist, eine geringere Ausbeute an Glukose ergibt. Die Glukosebildung bliebe also auf die unveränderte Cellulose beschränkt (siehe Seite 86). Doch wird nicht verkannt, daß diese Überlegungen noch an allzu reiner Spekulation leiden, um so mehr, als z. B. auch die Bildung von Furfurol bei der Erhitzung der Oxycellulose mit Salzsäure und die Entstehung von Isosaccharinsäure bei der Einwirkung von Kalk auf Oxycellulose nur schwer aus jener hypothetischen Formel abgeleitet werden können.

Andererseits ist es denkbar, daß auch Oxycellulose ein Polymerisationsprodukt aus oxydierten und unveränderten Cellulosemolekülen darstellt.

Diese Auffassung nähert sich derjenigen, welche Vignon ausgesprochen hat[1]. Dieser nimmt an, daß im Oxycellulosemolekül eine unbekannte Anzahl von unveränderten Cellulosemolekülen mit typischen Oxycellulosegruppen vereinigt sind.

Die typische Oxycellulosegruppe ist nach Vignon ein Lakton der Glukoronsäure:

$$\underbrace{CO-CH}_{-O-} \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H. \end{matrix}$$

Vergleicht man hiermit die früher gegebene Theorie der Furfurolbildung aus Oxycellulose (Seite 93), so wird diese auch nach der Vignonschen Auffassung leicht verständlich: Bei der Erhitzung der Oxycellulose mit verdünnter Salzsäure würde das Glukoronsäurelakton durch Wasseraufnahme in Glukoronsäure übergehen, die nun durch Abspaltung von Kohlendioxyd und Wasserabspaltung glatt Furfurol liefert. Als primärer Vorgang bei der Destillation mit Salzsäure wäre dann die Abspaltung der typischen Oxycellulosemoleküle (in Form von Glukoronsäure) aus der Verbindung „Cellulose-Oxycellulose" anzusehen.

Die Vignonsche Auffassung hat viel für sich, auch deshalb, weil sie die Bildung von Oxybrenztraubensäure leicht zu erklären vermag; denn durch Oxydation und Wasserabspaltung würde Glukoronsäure leicht in zwei Moleküle Oxybrenztraubensäure übergehen:

$$COOH \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix} + 2\,O = 2\,COOH \cdot CO \cdot CH_2OH + H_2O.$$

Diese Auffassung von der Natur der Oxycellulose deckt sich mit der von Tollens, welcher im Celloxin ebenfalls das Lakton der Glukoronsäure vermutet[2].

In diesem Zusammenhang möge auch die von Vignon aufgestellte Celluloseformel erwähnt werden; sie hat mit der Greenschen eine gewisse Ähnlichkeit:

```
        CH(OH)

    CH(OH) CH(OH)

          O
       .·´
     CH      CH
       \     |
        O----CH2
```

Die Unzulänglichkeit der bisher konstruierten Celluloseformeln hat C. Hess[3]) veranlaßt, eine neue, ganz andersartige Konstitutionsformel aufzustellen. Sie verläßt das bisher bei den übrigen Formeln angewandte Prinzip der Anhäufung von Einzelgliedern zum Gesamtmolekül, sei es, daß dies in einer Kondensation (Ketten- und Ringbildung) oder in einer Polymerisation seinen Ausdruck fand, und zwar deshalb, weil man nach Hess zu so komplizierten Strukturgebilden gelangt, daß deren Existenz nach unsern heutigen Vorstellungen unwahrscheinlich wird.

---

[1]) Vignon: Bull. soc. chim. **21**, 1899, S. 599.

[2]) Tollens: Berichte **31**, 1899, S. 2589.

[3]) C. Hess, a. a. O.

Hess stützt seine Hypothese auf das Prinzip der Emil Fischerschen Glukosidbildung, das bei dem Aufbau der Zuckermoleküle zu den Polyosen eine wichtige Rolle spielt.

Diese stellt sich dar als eine Verätherung der Hydroxylgruppe der „halbazetalen“ Aldehydgruppe der Glukose mit einem zweiten Molekül Glukose, so daß sich die charakteristische Bindung:

```
|/        |             |/    |/
C—O—CH₂  bezw.  C—O—C
|                       |     |
H                       H
```

ergibt. Offenbar besitzt auch die Pflanze in hohem Maße die Fähigkeit, nach diesem Prinzip aus Glukose die verschiedensten Polyosen aufzubauen; doch beschränkt sich diese Fähigkeit nicht auf eine Verätherung der Azetal-Hydroxylgruppe, vielmehr scheint sie allen fünf Hydroxylen der Glukose zuzukommen, wie aus der Struktur der zuckerhaltigen Gerbstoffe der Tanninreihe hervorgeht, in denen alle fünf Hydroxyle der Glukose ätherartig mit anderen, bestimmten Radikalen verbunden sind.

Hess hält es deshalb für möglich, das dieses in der Natur weit verbreitete Prinzip auch den Aufbau der höheren Polyosen regelt, so daß er für Cellulose eine „Gerbstoff-Struktur“ annimmt, derart, daß auch in der Cellulose nicht nur halbazetale Hydroxylgruppen mit Glukoseresten verbunden sind, sondern daß in bestimmten Zuckermolekülen, die als Zuckergrundmoleküle der Cellulose bezeichnet werden, sämtliche Hydroxylgruppen durch Zuckerreste substituiert sind.

So ergibt sich folgende Konstitution für die Cellulose:

```
 ┌-CH · O · CH—CH(OH)—CH(OH)—CH—CH(OH)—CH₂OH
 | |        |__________O___________|
 | CH · O · CH—CH(OH)—CH(OH)—CH—CH(OH)—CH₂OH
 O |        |__________O___________|
 | CH · O · CH—CH(OH)—CH(OH)—CH—CH(OH)—CH₂OH
 | |        |__________O___________|
 └-CH
   |
   CH · O · CH—CH(OH)—CH(OH)—CH—CH(OH)—CH₂OH
   |        |__________O___________|
   CH₂·O · CH—CH(OH)—CH(OH)—CH—CH(OH)—CH₂OH
            |__________O___________|
```

Nach dem von Emil Fischer in der Gerbstoffreihe gemachten Vorschlag ist die Cellulose in dieser Form aufzufassen als Pentaglukosidyl-Glukose bezw. als Tetraglukosidyl-Cellobiose.

Für die Aufstellung dieser Formel sind in der Hauptsache zwei Umstände entscheidend:

Zunächst ist von Bedeutung, daß bei der Azetolyse der Cellulose die Ausbeute an Cellobiose nicht über etwa 37 % hinausgeht und daß daneben stets auch Glukose (Pentaazetat) entsteht. Hess sieht deshalb das Verhältnis, in welchem bei der Azetolyse Glukose und Cellobiose auftreten, nicht als zufällig an, sondern erkennt darin den Ausdruck für eine bestimmte Anordnung von Cellobiose- und Glukoseresten im Cellulosemolekül.

Aus den experimentellen Befunden errechnet sich dieses Verhältnis von Cellobiose zu Glukose derart, daß auf einen Cellobioserest vier Glukosereste kommen[1]).

Andererseits ist das Ergebnis des Abbaus der alkylierten Cellulose maßgebend. Liegt der Cellulose wirklich die Gerbstoffstruktur zugrunde, so fällt zunächst die verschiedenartige Rolle auf, welche die Glukosereste bei diesem Aufbau spielen. Fünf Glukosereste haben freie, für Substitutionen verfügbare Hydroxylgruppen, während die Hydroxylgruppen eines Glukoserestes in bestimmter Weise zum Aufbau herangezogen sind. Es kommt also auf je fünf Glukosereste mit vier disponiblen Hydroxylgruppen ein Glukoserest, der keine Hydroxylgruppen mehr besitzt.

Diese Eigenart muß nun in der substituierten Cellulose, z. B. in der Alkylcellulose zum Ausdruck kommen, derart, daß, wie die Hydroxyle, so auch die Alkylgruppen ungleichmäßig im Cellulosemolekül verteilt sind, worüber die durch Hydrolyse gewonnenen Spaltprodukte Aufschluß geben müssen. Mit andern Worten: neben Alkylglukose (mit drei verätherten Hydroxylen, also einer Trialkylglukose) müßte auch nichtalkylierte Glukose (aus dem Glukoserest mit schon substituierten Hydroxylen) entstehen. Bei der Azetolyse würden solche Glukosederivate auftreten, die neben Alkylgruppen auch Azetylgruppen enthalten, so daß die beiden noch freien Hydroxyle der Trialkylglukose verestert worden sind; so entstände bei der Azetolyse einer Triäthylcellulose: Diazetyl-Triäthylglukose (siehe S. 77).

Der experimentelle Befund scheint diese Hypothesen zu bestätigen, so daß das von Hess aufgestellte Prinzip — nur dieses

---

[1]) Das Experiment bestätigt jedoch noch nicht völlig die Konstanz dieses Verhältnisses.

soll die obige Formel zunächst zum Ausdruck bringen — an Wahrscheinlichkeit gewinnt.

Was nun das eigentliche Cellulosemolekül anbelangt, so nimmt Hess an, daß die Pentaglukosidyl-Glukose nur einen kleinen Teil des großen Cellulosemoleküls darstellt und ferner, daß jene der Ausdruck ist für ein Abbauprodukt der Cellulose, für das einzelne Hydratcellulosemolekül, das er als Celluxosemolekül bezeichnet. Das große Cellulosemolekül aber setzt sich nun aus solchen Celluxosemolekülen, Bausteinen höherer Ordnung, zusammen, und zwar hält es Hess für wahrscheinlich, daß die Vereinigung durch Betätigung von Restaffinitäten der Celluxosemoleküle nach dem Koordinationsprinzip zustande kommt, wofür Beispiele aus dem Verhalten anderer hydroxylhaltiger Körper und der Glukose selbst vorliegen.

Die Cellulosedextrine faßt Hess auf als Zwischenprodukte, welche zwischen der Pentaglukosidyl-Glukose und der Glukose stehen. Ist jene als ein Hexasacharid aufzufassen, so werden die Dextrine Penta- Tetra- Tri- und Bisaccharide ein oder Gemische dieser verschiedenen Abbaustufen, je nach der Reaktionsgeschwindigkeit, mit der sich die Glukosidylreste vom Glukosegrundmolekül abtrennen.

Das von Hess aufgestellte Konstitutionsprinzip der Cellulose bedarf, ebenso wie erst recht seine Auffassung, die einzelne Cellulosefaser stelle ein Cellulosemolekül dar, noch weitgehender experimenteller Bestätigung[1]).

---

[1]) Hierzu mögen die Ausführungen von O. Karrer (Helvetica chemica acta 1920, S. 620) über die Methylierung der Stärke beachtet werden. Karrer vergleicht Stärke und Cellulose mit Kristalloiden, deren Molekülgröße nur besimmt werden kann, wenn das Kristalloid soweit zertrümmert wird, daß es vollkommen löslich d. h. eine „molare" Lösung ergibt. Sonst fällt bei der Bestimmung das Molekulargewicht stets zu hoch aus. (Für Cellulose werden z. B. angegeben 6000 [Skraup], 10000 [Maquenne] und höhere Werte.) Bei Stärke gelingt die „Zertrümmerung" des kristalloiden Zustandes durch Methylierung: ein Produkt mit $2CH_3O$-Gruppen ist in Wasser und indifferenten Lösungsmitteln löslich, und nun ergibt die Molekulargewichtsbestimmung Werte, die wesentlich kleiner als die früher gefundenen sind, solche, die zwischen 1000 und 2000 liegen. Bei der Cellulose dürfte man zu ähnlichen Werten kommen. Nach Karrer sind in der Stärke (im „Stärkekristalloid") und wahrscheinlich auch bei der Cellulose die einzelnen Molekeln nach bestimmten Symmetriegesetzen miteinander verbunden. Als die treibende Kraft bei der Depolymerisation der Stärke ist das Lösungsbestreben des Stärkederivates anzusehen.